



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESTUDO DO CAMPO HIPERFINO MAGNÉTICO
NO ^{181}Ta NO SÍTIO Y DAS LIGAS DE HEUSLER

Co_2YAl ($\text{Y}=\text{Ta}, \text{Cr}$) E

$\text{Co}_2\text{Y}^{1-x}\text{Y}^x\text{Z}$ ($\text{Y}=\text{Ti}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Cr}$, e $\text{Z}=\text{Al}, \text{Sn}$)

WILLI PENDL JUNIOR

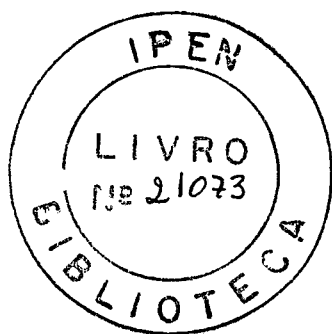
Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear

Orientador:
Dr. Rajendra Narain Saxena

SAO PAULO
1996

ESTUDO DO CAMPO HIPERFINO MAGNÉTICO
NO ^{181}Ta NO SÍTIO Y DAS LIGAS DE HEUSLER
 Co_2YAl ($\text{Y} = \text{Ta}, \text{Cr}$) E
 $\text{Co}_2\text{Y}_{1-x}^1\text{Y}_x^2\text{Z}$ ($\text{Y} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Cr}$, e $\text{Z} = \text{Al}, \text{Sn}$)

Willi Pendl Junior



Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear

Orientador: Dr. RAJENDRA NARAIN SAXENA

São Paulo
1996

À memória de Alexandre Pendl

Amigos (as)

“ Não basta a gente amar,
sem ser amado;
Não basta, morrer
sem ter vivido;
Não basta, sorrir
se a tristeza o domina;
Não basta querer
se não poder;
Nada disso é o bastante
Lutem para chegar a
algum objetivo e não para
começar tudo de novo”.

Abraços

Alexandre Pendl (in memoriam)

Agradecimentos

Gostaria de agradecer todos que colaboraram diretamente ou indiretamente para a realização deste trabalho, em especial às seguintes pessoas:

Prof. Dr. Rajendra Narain Saxena que, além da orientação, apoio e incentivo deste trabalho, devo também a sua preocupação com a minha formação acadêmica, compreensão profissional e amizade.

Dr. Artur Wilson Carbonari pela colaboração e apoio sem o que seria muito difícil a realização deste trabalho, além da amizade.

Dr. José Mestnik Filho pela ajuda nos programas de análise de dados, e sugestões.

Dr. Jacob Schaff da UFRGS pelas medidas de magnetização de diversas ligas que foram estudadas.

Dr. Sylvio Dionysio de Souza, Dra. Maristela O. Dionysio de Souza da UFSCar pela confecção da amostra de Co_2TaAl .

Msc. Eduardo José Miola da UFSCar pela ajuda nas análises por difração de raios-x.

Sr. Sérgio do Laboratório de medidas magnéticas do IFUSP pela medidas de magnetização e Temperatura de Curie nas ligas Co_2CrGa , $\text{Co}_2\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,8}\text{Al}$ e $\text{Co}_2\text{Ti}_{0,2}\text{V}_{0,8}\text{Al}$.

Msc. André Luiz Lapolli pela colaboração e amizade.

Msc. Roberta Nunes Attili Franzin pela amizade e incentivo.

IPEN pelo apoio técnico e administrativo.

CNPq pelo suporte financeiro.

Aos companheiros da oficina mecânica (IEO) e da eletrônica (IEE) do IPEN, pela colaboração na confecção e manutenção dos equipamentos.

Aos amigos da Divisão de Física Nuclear pelo incentivo e amizade.

Finalmente gostaria de agradecer aos meus pais, minha esposa Silvana, pela paciência, apoio e incentivo dado durante toda a realização deste trabalho e aos amigos que diretamente ou indiretamente colaboraram.

Obrigado, Willi

ESTUDO DO CAMPO HIPERFINO MAGNÉTICO NO
 ^{181}Ta NO SÍTIO Y DAS LIGAS DE HEUSLER
 Co_2YAl ($\text{Y} = \text{Ta}, \text{Cr}$) E
 $\text{Co}_2\text{Y}_{1-x}^1\text{Y}_x^2\text{Z}$ ($\text{Y} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Cr}$, e $\text{Z} = \text{Al}, \text{Sn}$)

Willi Pendl Junior

Resumo

Foram medidos os campos hiperfinos magnéticos no ^{181}Ta no sítio do elemento de transição não magnético das ligas de Heusler Co_2TaAl , Co_2CrAl , $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{Al}$, $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Al}$, $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ e $\text{Co}_2\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Al}$ pela técnica de Correlação Angular $\gamma - \gamma$ Perturbada Diferencial em Tempo, utilizando-se a bem conhecida cascata gama 133-482 keV do ^{181}Ta a partir do decaimento do ^{181}Hf . As medidas foram realizadas em um espectrômetro gama automático com dois detectores de BaF_2 associado com a eletrônica convencional.

A intensidade do campo hiperfino magnético no ^{181}Ta foi medida na temperatura do nitrogênio líquido 77 K para todas as ligas. O sinal do campo foi determinado para as ligas Co_2TaAl e Co_2CrAl , realizando as medidas com um campo magnético externo ($\sim 0,5$ T) aplicado perpendicularmente ao plano dos detectores.

Os resultados são comparados com resultados de medidas anteriores de campos no ^{181}Ta em ligas similares e discutidos em termos de cálculos teóricos baseados no modelo de Blandin-Campbell. A principal conclusão deste trabalho bem como de trabalhos anteriores, é que os valores do campo no ^{181}Ta no sítio Y dependem principalmente da natureza química do elemento de transição não magnético do que qualquer outro fator, como momento magnético local μ_{Co} da liga, parâmetro de rede etc.

HYPERFINE MAGNETIC FIELDS ON ^{181}Ta AT THE
Y SITE OF THE HEUSLER ALLOYS Co_2YAl ($\text{Y} = \text{Ta},$
 Cr) AND
 $\text{Co}_2\text{Y}_{1-x}^1\text{Y}_x^2\text{Z}$ ($\text{Y} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Cr}; \text{Z} = \text{Al}, \text{Sn}$)

Willi Pendl Junior

Abstract

The magnetic hyperfine fields on ^{181}Ta nuclei at the nonmagnetic transition element site in the Heusler alloys Co_2TaAl , Co_2CrAl , $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{Al}$, $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Al}$, $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ and $\text{Co}_2\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Al}$ were measured by means of the Time Differential Perturbed $\gamma - \gamma$ Angular Correlation (TDPAC) technique, using the well-known 133-482 keV gamma cascade in ^{181}Ta following the decay of ^{181}Hf . The measurements were carried out using an automatic gamma spectrometer with two BaF_2 detectors and the associated conventional electronics.

The magnitude of magnetic hyperfine field at ^{181}Ta was measured at 77 K for all the alloys. The signs of the fields were also determined for alloys Co_2TaAl and Co_2CrAl , by performing the measurements with an external magnetic field ($\sim 0,5$ T) applied perpendicular to the plane of detectors.

The present results, are compared with the previous results of ^{181}Ta hyperfine fields in similar types of alloys and discussed in terms of theoretical calculations based on Blandin-Campbell model. The main conclusion which can be drawn from the present, as well as previous work is that the ^{181}Ta fields on Y site atoms depend mainly on the chemical nature of the nonmagnetic transition element at this site rather than any other factor like local magnetic moment μ_{Co} of the alloy, lattice parameter etc.

Índice

| | |
|--|-----------|
| Introdução | 1 |
| 1 Campo Magnético | 4 |
| 1.1 Introdução | 4 |
| 1.1.1 Origens do ferromagnetismo | 5 |
| 1.2 Campo hiperfino magnético | 8 |
| 2 Ligas de Heusler | 15 |
| 2.1 Introdução | 15 |
| 2.2 Identificação e estrutura das ligas de Heusler | 15 |
| 2.3 Estudo de CHM nas ligas de Heusler | 21 |
| 3 Modelos teóricos para o CHM | 24 |
| 3.1 Introdução | 24 |
| 3.2 Modelo de Friedel | 27 |
| 3.3 Modelo de Daniel-Friedel | 28 |
| 3.4 Modelo de Caroli-Blandin | 29 |
| 3.5 Modelo de Jena e Geldart | 30 |
| 3.6 Modelo de Blandin-Campbell | 31 |
| 3.7 Modelo de Stearns | 35 |
| 4 A técnica de correlação angular perturbada | 37 |
| 4.1 Introdução | 37 |
| 4.2 Correlação angular gama-gama direcional | 38 |
| 4.3 Correlação Angular Perturbada | 41 |
| 4.3.1 Interação quadrupolar elétrica estática | 43 |
| 4.3.2 Interações magnéticas estáticas | 47 |
| 4.4 Comparação com outras técnicas para medir CHM | 51 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 5 | Arranjo e Procedimento Experimental | 54 |
| 5.1 | Introdução | 54 |
| 5.2 | Preparo das amostras | 55 |
| 5.2.1 | Caracterização da estrutura de Heusler pela técnica de difração de raios x | 57 |
| 5.2.2 | O núcleo de prova | 59 |
| 5.2.3 | Medidas de correlação angular gama-gama perturbada | 61 |
| 5.2.4 | O espectrômetro de correlação angular | 63 |
| 5.2.5 | Equipamentos auxiliares | 67 |
| 5.2.6 | Medidas de correlação angular gama-gama perturbada nas ligas de Heusler | 73 |
| 5.3 | Tratamento matemático e análise dos dados experimentais | 74 |
| 6 | Resultados experimentais | 77 |
| 6.1 | Teste do espectrômetro de correlação angular perturbada | 77 |
| 6.2 | Resultados experimentais para as amostras de ligas de Heusler | 81 |
| 6.2.1 | Liga Co_2TaAl | 81 |
| 6.2.2 | Liga Co_2CrAl | 81 |
| 6.2.3 | Liga Co_2CrGa | 84 |
| 6.2.4 | Liga $\text{Co}_2\text{Ti}_x\text{Nb}_{(1-x)}\text{Al}$ | 88 |
| 6.2.5 | Liga $\text{Co}_2\text{Ti}_x\text{V}_{(1-x)}\text{Al}$ | 92 |
| 6.2.6 | Liga $\text{Co}_2\text{Ti}_x\text{V}_{(1-x)}\text{Sn}$ | 95 |
| 6.2.7 | Liga $\text{Co}_2\text{V}_x\text{Cr}_{(1-x)}\text{Al}$ | 95 |
| 7 | Análise e discussão dos resultados | 98 |
| 7.1 | Ligas Co_2TaAl e Co_2CrAl | 98 |
| 7.2 | Ligas do tipo $\text{Co}_2\text{Y}_{1-x}^1\text{Y}_x^2\text{Z}$ | 108 |
| 8 | Conclusões | 115 |
| | Bibliografia | 119 |

Lista de Figuras

| | | |
|-----|--|----|
| 1.1 | Representação da curva de Bethe-Slater | 7 |
| 1.2 | Comparação dos dados experimentais em função de ν para os períodos IV, V e VI da tabela periódica. | 13 |
| 2.1 | Estruturas das ligas de Heusler | 20 |
| 3.1 | Variação do CHM em função do número atômico. | 25 |
| 3.2 | Poço de potencial para elétrons de condução | 28 |
| 4.1 | Esquema do decaimento em cascata | 39 |
| 4.2 | Arranjo experimental para medir coincidências | 40 |
| 4.3 | Representação da curva teórica de $A_{22}G_{22}(t)$ | 49 |
| 4.4 | Representação da curva teórica de $R(t)$ | 51 |
| 5.1 | Difratograma para a liga $\text{Co}_2\text{Ti}_{0,4}\text{Nb}_{0,6}\text{Al}$ | 58 |
| 5.2 | Reta de indexação para a liga $\text{Co}_2\text{Ti}_{0,4}\text{Nb}_{0,6}\text{Al}$ | 59 |
| 5.3 | Esquema simplificado de decaimento do ^{181}Hf | 61 |
| 5.4 | Esquema da mesa automática de correlação angular | 64 |
| 5.5 | Esquema do sistema eletrônico do espectrômetro | 65 |
| 5.6 | Criostato usado nas medidas a 77 K | 68 |
| 5.7 | Forno para medidas a altas temperaturas - “dedo quente” | 69 |
| 5.8 | Eletroímã refrigerado a óleo para polarizar amostras | 71 |
| 5.9 | Dispositivo tipo “dedo frio” | 72 |
| 6.1 | Curvas de $A_{22}(t)$ e $R(t)$ para a liga $\text{Ni}(\text{Hf})$ | 80 |
| 6.2 | Curvas de $A_{22}(t)$ e $R(t)$ para a liga Co_2TaAl | 82 |
| 6.3 | Curvas de $A_{22}(t)$ e $R(t)$ para a liga Co_2CrAl | 83 |
| 6.4 | Curva de magnetização para a liga Co_2CrGa | 85 |
| 6.5 | Curvas de $A_{22}(t)$ para a liga Co_2CrGa | 87 |
| 6.6 | Curvas de magnetização para a liga $\text{Co}_2\text{Ti}_x\text{Nb}_{(1-x)}\text{Al}$ | 89 |

| | | |
|------|--|-----|
| 6.7 | Curvas de $A_{22}(t)$ para a liga $\text{Co}_2\text{Ti}_x\text{Nb}_{(1-x)}\text{Al}$ | 91 |
| 6.8 | Curva de magnetização para a liga $\text{Co}_2\text{Ti}_x\text{V}_{(1-x)}\text{Al}$ | 93 |
| 6.9 | Curva de $A_{22}(t)$ para a liga $\text{Co}_2\text{Ti}_x\text{V}_{(1-x)}\text{Al}$ | 94 |
| 6.10 | Curva de $A_{22}(t)$ para a liga $\text{Co}_2\text{Ti}_x\text{V}_{(1-x)}\text{Sn}$ | 96 |
| 6.11 | Curva de $A_{22}(t)$ para liga $\text{Co}_2\text{V}_x\text{Cr}_{(1-x)}\text{Al}$ | 97 |
| 7.1 | Curva $H/\mu_{Co} \times$ elemento de transição Y | 102 |
| 7.2 | Curva de polarização em função de n_o | 105 |
| 7.3 | Curva de polarização dos elétrons de condução para ligas de Heusler | 106 |
| 7.4 | Polarização média e CHM reduzido médio em função de Y | 107 |
| 7.5 | Campo hiperfino magnético em função da concentração x | 108 |
| 7.6 | Varição do CHM reduzido em função de Y_x^2 nas ligas $\text{Co}_2\text{Y}_{1-x}^1\text{Y}_x^2\text{Z}$. | 110 |
| 7.7 | Varição de $p_0(r_i)$ em função de n_0 nas ligas $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Al}$ | 112 |
| 7.8 | Varição do CHM reduzido e da polarização ($p_0(r_i)$) em função de x nas ligas $\text{Co}_2\text{Y}_{1-x}^1\text{Y}_x^2\text{Z}$ | 113 |

Lista de Tabelas

| | | |
|-----|---|-----|
| 5.1 | Valores dos parâmetros de rede para cada liga. | 60 |
| 5.2 | Propriedades das ligas de Heusler deste trabalho. | 62 |
| 6.1 | Valores de momento magnético (μ_{Co}), T_c , frequência de Larmor (ω_L) e CHM. | 86 |
| 7.1 | Valores do CHM para as ligas Co_2TaAl e Co_2CrAl | 98 |
| 7.2 | Valores dos CHM e outras propriedades para as ligas de Heusler do tipo Co_2YZ | 99 |
| 7.3 | Valores de CHM no sítio do Sn em ligas de Heusler do tipo Co_2YZ | 101 |
| 7.4 | Valores médios do chm reduzido, polarização e dos parâmetros usados nos cálculos. | 107 |
| 7.5 | Valores: (μ_{Co}), T_c , (ω_L), CHM e CHM reduzido. | 109 |
| 7.6 | Valores de n_0 e p_0 para as ligas $Co_2Y_{1-x}^1Y_x^2Z$ | 112 |

Introdução

Descobrir a origem do magnetismo no ferro, cobalto, níquel e nas ligas obtidas a partir destes elementos tem sido um fascinante objeto de estudo nos últimos anos. A grande dificuldade para compreender as origens do magnetismo nestes metais está ligada à complexidade da estrutura eletrônica nos metais da série de transição.

Uma maneira de obter informações microscópicas sobre o estado eletrônico de um material ferromagnético é através de medidas de Campos Hiperfinos Magnéticos (CHM). Uma das técnicas usadas para fazer medidas de CHM é a Correlação Angular Gama Gama Perturbada Diferencial (TDPAC). Essa técnica consiste em introduzir um núcleo sonda radioativo, como impureza, em uma matriz ferromagnética. A interação entre este núcleo radioativo e elétrons com spin polarizado da matriz levam o núcleo a sentir um campo magnético efetivo, denominado campo hiperfino magnético.

Medidas de CHM nos sítios magnéticos e especialmente em sítios não magnéticos fornecem importantes informações sobre a polarização dos elétrons de condução induzida pelos átomos magnéticos nos sítios atômicos vizinhos. Essas informações contribuem para a compreensão dos mecanismos que resultam na ordem magnética dos metais e ligas.

Estudos sistemáticos de medidas de CHM feitos em ferromagnéticos tradicionais (Fe, Co, Ni), revelaram que os campos exibem uma notável variação com o número atômico Z da impureza. Os campos hiperfinos são negativos para impurezas da série de transição d e para impurezas localizadas na primeira metade da série sp . Para impurezas localizadas na metade da série sp , os campos mudam de sinal, tornando-se intensos e positivos na segunda metade da série sp [1, 2]. A sistemática apresentada pelos ferromagnetos da série de transição d , ainda não está totalmente explicada. Sendo assim, para compreender os vários mecanismos que originam os campos hiperfinos, é interessante estabelecer sistemáticas de

campos em outros ambientes magnéticos, além dos ferromagnetos tradicionais. Um sistema muito interessante e favorável para verificar as sistemáticas de campos são as ligas de Heusler.

As ligas de Heusler são compostos intermetálicos ternários com composição química X_2YZ , onde $X = \text{Co, Ni, Cu, Pd ou Au}$; $Y = \text{Mn, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr}$, e $Z = \text{Al, Ga, Ge, In, Sn, Sb ou Pb}$, ordenados cubicamente com estrutura cristalina do tipo $L2_1$, sendo na grande maioria ferromagnéticas. As ligas X_2MnZ onde $X \neq \text{Co}$ são compostos ferromagnéticos com momento magnético local sobre o átomo de Mn, para as ligas do tipo Co_2MnZ , além do momento local sobre o Mn, os átomos de Co também contribuem com um momento local e finalmente, para o grupo de ligas do tipo Co_2YZ onde $Y \neq \text{Mn}$ somente os átomos de Co possuem momento magnético local.

As ligas de Heusler são de grande interesse no estudo das propriedades magnéticas pois a presença de três elementos químicos diferentes em sua fórmula química torna possível fazer diversas combinações, mesmo não estequiométricas, dos elementos constituintes permitindo estudos do efeito local bem como o de diferentes átomos vizinhos no valor do campo hiperfino magnético. Desta forma justificam-se os estudos de CHM nos diversos sítios atômicos das ligas de Heusler.

Com o objetivo de obter informações que possam contribuir para ampliar o conhecimento das propriedades magnéticas das ligas de Heusler e verificar a existência de uma sistemática de CHM nestas ligas, medimos neste trabalho o CHM sobre ^{181}Ta no sítio Y das ligas Co_2YAl , ($Y = \text{Ta, Cr}$) e $\text{Co}_2\text{Y}_{1-x}^1\text{Y}_x^2\text{Z}$, ($Y = \text{Ti, V, Nb, Cr}$; $Z = \text{Al, Sn}$).

A técnica utilizada foi a correlação angular gama-gama perturbada diferencial, utilizando-se como ponta de prova o núcleo de ^{181}Ta com cascata 133-482 keV proveniente do decaimento β^- do ^{181}Hf . As medidas foram realizadas na fase ferromagnética e na fase paramagnética.

Este trabalho está dividido em oito capítulos. No capítulo 1 descrevemos as origens dos campos hiperfinos magnéticos; as ligas de Heusler e suas características são descritas nos capítulo 2; os modelos teóricos para explicar os CHM nas ligas de Heusler estão no capítulo 3; no capítulo 4 descrevemos a técnica de correlação angular gama-gama perturbada diferencial; os procedimentos experimentais e equipamentos utilizados nas medidas são descritos no capítulo 5; os resultados experimentais que foram obtidos estão no capítulo 6; no capítulo 7 está a

discussão dos resultados experimentais e finalmente no capítulo 8 as conclusões. A numeração das figuras, equações e tabelas se iniciam em cada capítulo e a notação das referências é feita em ordem numérica de citação.

Capítulo 1

Campo Magnético

1.1. Introdução

O primeiro contacto que o homem teve com os fenômenos magnéticos foi através de “certos metais” encontrados na natureza, os quais denominou de ímã, que apresentavam propriedades de atração ou repulsão ao serem colocados pequenos fragmentos de ferro nas suas proximidades.

Após a descoberta que uma pequena bobina com corrente elétrica circulante se comporta como um ímã, e que, toda matéria se compõe fundamentalmente de átomos e cada átomo possui elétrons em movimento, Ampère sugeriu que a origem de todo magnetismo estava associado ao movimento dos elétrons, que produzem um número muito grande de minúsculas correntes elétricas ou “correntes amperianas”. Cada uma destas “correntes amperianas” possui um momento de dipolo magnético, e o momento magnético total de qualquer substância é a soma vetorial dos momentos magnéticos gerado por estas correntes, ou seja, a soma vetorial dos momentos orbital e de spin provenientes dos diversos elétrons de seus átomos constituintes.

Como consequência, dependendo da estrutura eletrônica dos átomos, as substâncias sólidas podem apresentar diversas respostas à aplicação de um campo magnético externo. Algumas substâncias podem ser magnetizadas em maior ou menor intensidade, dependendo da sua estrutura magnética. A estrutura magnética, no sólido, pode ter vários tipos de ordenamentos magnéticos e dependendo destes, as substâncias são classificadas.

Os efeitos magnéticos são resultantes do acoplamento dos momentos magnéticos de diversos átomos da rede cristalina. Se na presença de um campo

magnético externo a resultante destes acoplamentos for próxima de zero ou zero, temos a estrutura paramagnética. Na ausência de campo externo a substância não exibe nenhum momento magnético resultante. Por outro lado se o acoplamento dos momentos atômicos for muito intenso, existe três importantes classificações:

1. se os momentos forem alinhados paralelamente, a substância é ferromagnética. Na ausência de campo aplicado, a substância apresenta um momento magnético resultante, gerando uma magnetização espontânea da substância.
2. se os momentos forem alternados e alinhados antiparalelamente de mesma magnitude, a resultante será nula. Neste caso a substância é antiferromagnética.
3. se os momentos forem alternados e o alinhamento for antiparalelo, porém de magnitude diferente, a resultante será diferente de zero. A substância então é chamada de ferrimagnética.

Na natureza, o ferromagnetismo é observado em dois grupos de metais: os da série de transição do grupo do ferro da tabela periódica (metais 3d: ferro, níquel e cobalto) e aqueles pertencentes ao grupo das terras raras (metais 4f: gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er) e túlio (Tm)), porém neste grupo somente os metais Gd e Tb são ferromagnéticos na temperatura ambiente, enquanto os outros são ferromagnéticos a temperaturas inferiores à temperatura ambiente.

1.1.1. Origens do ferromagnetismo

Para entender a teoria do ferromagnetismo, é preciso saber a origem das intensas interações que produzem a ordem magnética em sólidos. A primeira tentativa de explicar o fenômeno foi feita em 1907 por P. Weiss[3]. Weiss propôs a existência de pequenas regiões, chamadas de domínios e cada região era magnetizada espontaneamente e apresentava um momento magnético. Assim, o momento magnético total da substância é o vetor soma dos momentos parciais de cada domínio. Essa região magnetizada daria origem a um campo molecular interno ou campo molecular de Weiss. A teoria explicava bem do ponto de vista térmico

a perda da magnetização de uma substância quando aquecida, porém não dava uma sustentação física para explicar a origem do campo magnético.

A origem do campo molecular de Weiss, permaneceu sem explicação até 1928, quando Heisenberg,[4] mostrou que este campo resulta da interação de troca entre átomos vizinhos, não tendo nenhuma analogia clássica sendo portanto, um fenômeno puramente quântico. Heisenberg considerou, que somente os momentos magnéticos de spin contribuem para o campo molecular, e que o campo é produzido basicamente por forças eletrostáticas. Quando os spins de átomos vizinhos mudam de alinhamento paralelo para alinhamento antiparalelo, deve ocorrer uma variação simultânea na distribuição da carga eletrônica nos átomos da rede cristalina. A essa distribuição da carga eletrônica denominamos interação de troca. A variação na distribuição de carga altera a energia eletrostática do sistema e, em certos casos, favorece o alinhamento paralelo dos spins, ocorrendo o ferromagnetismo.

A distribuição de carga em um sistema de spins depende da orientação ser paralela ou antiparalela, uma vez que, quando dois spins são alinhados paralelamente, pelo princípio de exclusão de Pauli, a parte orbital das funções de onda dos dois elétrons deve ser antisimétrica, ou seja, os dois elétrons não podem ocupar o mesmo nível de energia no mesmo instante. Porém, o princípio de Pauli não exclui a possibilidade da coexistência dos dois elétrons com spins opostos. Portanto, os elétrons com spin na mesma direção são mantidos separados mais afastados, do que os elétrons com spins na direção oposta. Assim, a energia eletrostática do sistema é modificada pela orientação dos spins.

Dirac [5] mostrou que a energia eletrostática do sistema é modificada por um termo extra dado por:

$$H_{exch} = -2J_{exch}\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (1.1)$$

devido a interação de troca entre dois átomos i e j com spins \vec{S}_i e \vec{S}_j . O termo J_{exch} é a integral de troca que aparece devido à distribuição de cargas dos dois átomos e ϕ é o ângulo entre os spins. Se a integral de troca é positiva, H_{exch} é mínimo quando os spins são paralelos e máximo quando os spins são alinhados antiparalelos. Se J_{exch} é negativo, a menor energia resultará no alinhamento antiparalelo. Sendo assim, o ferromagnetismo é devido ao alinhamento dos spins dos átomos e um valor positivo para J_{exch} é uma condição necessária para a ocorrência do ferromagnetismo.

O significado da integral de troca é melhor compreendido pela figura 1.1 (curva Bethe-Slater), que mostra a variação da integral de troca em função da razão r_a/r_{3d} , onde r_a é o raio do átomo e r_{3d} é o raio da sua camada eletrônica 3d. A figura 1.1 mostra que existe um valor mínimo para a razão r_a/r_{3d} , onde o valor da integral de troca é positivo, o que favorece o alinhamento paralelo dos spins. A curva da figura 1.1 pode ser aplicada para diferentes elementos se calcularmos a razão r_a/r_{3d} . Como exemplo, a curva mostra que o Mn, mesmo tendo momento magnético alto, não é ferromagnético, enquanto que Fe, Co e Ni são ferromagnéticos. Isto ocorre devido ao fato do raio atômico destes elementos serem praticamente constantes, porém o raio da camada eletrônica 3d diminui do Mn para o Ni. Por outro lado, ligas preparadas com Mn, tais como, MnAs e MnSb são ferromagnéticas pois apresentam uma distância interatômica maior. O parâmetro de rede nestas ligas é de 2.85 e 2.89 Å, enquanto que o parâmetro de rede do Mn puro é 2.58 Å. Este exemplo mostra que para termos uma substância ferromagnética é necessário que os átomos magnéticos tenham uma distância mínima entre si.

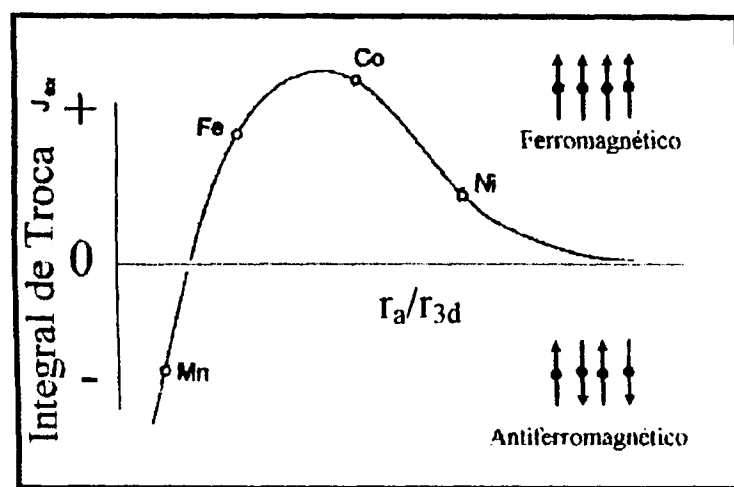


Figura 1.1: Representação da curva de Bethe-Slater

Quando a integral de troca é positiva, sua magnitude é proporcional à temperatura de Curie (T_c). Abaixo de T_c os spins são mantidos paralelos uns aos outros pela forte interação de troca. Acima desta temperatura o alinhamento do spin é perturbado pela forte agitação térmica e a substância passa da fase ferromagnética para fase paramagnética.

Considerando que em um sólido existe um grande número de elétrons, o cálculo da integral de troca é muito complicado. Neste caso a interação de troca de um átomo i com seus vizinhos é dada por:

$$H_{exch} = -2 \sum_{i,j} J_{exch} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (1.2)$$

onde a somatória é sobre todos os átomos da rede cristalina.

O cálculo da interação de troca ainda é um problema não inteiramente resolvido para os físicos de estado sólido. Sendo assim, existem dois pontos de vista para interpretar a configuração do spin de uma substância ferromagnética. A primeira é baseada no modelo localizado, ou seja, os elétrons responsáveis pelo ferromagnetismo são tratados como localizados em seus respectivos átomos. Neste modelo, a interação de troca entre os elétrons localizados 3d ou 4f, é feita pelo acoplamento dos elétrons da banda de condução. Este mecanismo é chamado de troca indireta. O outro ponto de vista é tratado pelo modelo do elétron itinerante ou coletivo. Neste modelo os elétrons responsáveis pelo ferromagnetismo são considerados itinerantes através de toda rede cristalina. Como as camadas 3d dos metais de transição são mais externas, exceto para os elétrons de condução 4s, numa substância ferromagnética, estas camadas estão em contacto ou interpenetrando-se. Pode-se então, considerar que os níveis de energia dos elétrons 3d são perturbados e alargados formando uma banda de energia.

Os mecanismos que produzem o ferromagnetismo ainda não são completamente entendidos principalmente pelo fato da distinção entre elétron localizado e itinerante em um sólido. Sendo assim, a investigação de efeitos locais é necessária. Através do estudo das interações hiperfinas magnéticas é possível obter informações sobre a polarização de spin dos elétrons de condução e das interações existentes entre os momentos magnéticos nucleares com campos eletromagnéticos externos. Assim, é possível através destas informações compreender melhor os mecanismos que originam o ferromagnetismo em sólidos:

1.2. Campo hiperfino magnético

A interação hiperfina magnética é a interação entre o momento magnético de um núcleo e o momento magnético de um elétron, através do campo magnético oriundo

do movimento deste elétron. A esta interação denominamos campo hiperfino magnético (CHM).

Os CHM indicam o valor médio no tempo do grau de polarização do spin dos elétrons próximos a um núcleo de uma rede cristalina. Portanto, se o núcleo envolvido pertence a uma sub-rede, o CHM irá fornecer uma medida relativa do momento magnético desta sub-rede onde o núcleo está inserido.

A hamiltoniana de interação que descreve o campo hiperfino magnético \vec{H} produzido pelos elétrons do átomo e o momento de dipolo magnético do núcleo $\vec{\mu}$ é dada por:

$$H_{CHM} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad (1.3)$$

onde, $\vec{\mu}$ é o momento de dipolo do núcleo descrito pela expressão $\vec{\mu} = g\mu_N\vec{I}$. Então a equação 1.3 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$H_{CHM} = -\mu_N g \vec{I} \cdot \vec{H} \quad (1.4)$$

onde μ_N é o magneton nuclear, g é fator giromagnético e \vec{I} é o spin nuclear.

Considerando que o elétron possui movimento orbital e de spin, cada um deles contribui para o CHM da seguinte forma[6]:

1. Devido ao movimento orbital dos elétrons (parte orbital do momento angular eletrônico) surge uma densidade de corrente elétrica que gera um campo magnético clássico \vec{H}_{cl} dado por:

$$\vec{H}_{cl} = -\frac{2\mu_B\vec{L}}{r^3} \quad (1.5)$$

onde \vec{L} é o momento angular e μ_B o magneton de Bohr. Para os elementos de transição do grupo do Fe, esta contribuição é devida à camada 3d, que é parcialmente preenchida. A contribuição é da ordem de 10 kGauss. Para os elementos de transição do grupo das terras raras esta contribuição é da ordem de 10^4 kGauss. A razão para esta diferença é que, os elétrons de elementos do grupo de transição da série 3d são mais externos estando expostos aos íons vizinhos resultando na atenuação do momento angular orbital pelo campo cristalino, enquanto que para os elementos do grupo das terras raras os elétrons 4f são blindados pelas camadas $5s^25p^6$.

2. Os spins dos elétrons interagem com o momento de dipolo do núcleo, gerando a interação hiperfina. O campo magnético associado ao spin eletrônico tem duas contribuições:

- a primeira contribuição é devida à interação do momento de dipolo do elétron com o momento de dipolo nuclear. Esta contribuição é chamada de interação dipolo-dipolo, representada por \vec{H}_{dip} :

$$\vec{H}_{dip} = -\frac{\vec{\mu}_e}{r^3} + 3\frac{(\vec{\mu}_e \cdot \vec{r})\vec{r}}{r^5} \quad (1.6)$$

onde $\vec{\mu}_e$ é o momento de dipolo do elétron. Esta contribuição é da ordem de 10 kGauss. Para ligas ou metais com estrutura cristalina cúbica, esta contribuição se anula.

- a segunda contribuição é devida à interação de contacto de Fermi, (\vec{H}_{cf}), representada por:

$$\vec{H}_{cf} = -\frac{16\pi}{3}\mu_B \langle \sum (s \uparrow - s \downarrow) \rangle \quad (1.7)$$

onde $s \uparrow$ densidade de spin para cima e $s \downarrow$ densidade de spin para baixo. Esta contribuição é resultante do acoplamento direto entre o núcleo e elétrons da camada s . Esta interação surge quando a densidade de spin eletrônica dentro do núcleo tem um valor finito, ocorrendo somente para elétrons s . O campo produzido é da ordem de 10^2 kGauss. A interação de contacto de Fermi pode ser subdivida em três contribuições:

- a. polarização dos elétrons s com camadas internas fechadas (caroço) por elétrons $3d$ do átomo. Como exemplo no grupo do ferro, elétrons $1s$, $2s$, $3s$ são polarizados pelos elétrons $3d$.
- b. elétrons de valência pertencentes às camadas $3d$ interagem através da banda de condução através da hibridização $s-d$.
- c. elétron de condução de caráter s , no grupo do ferro, elétron $4s$

Experimentalmente as três contribuições produzidas pela interação de contacto de Fermi não podem ser separadas. Porém, os experimentos tem contribuído para um maior entendimento dos mecanismos básicos de polarização, em particular a polarização dos elétrons do caroço.

A importância da contribuição dos elétrons do caroço passou a ser compreendida após o trabalho de Hanna e colaboradores [7], que mostraram que o campo efetivo no ferro era negativo, isto é, no sentido oposto à magnetização. Eles concluíram que a contribuição dominante que poderia produzir um campo intenso e negativo era devida à polarização dos elétrons do caroço. Este mecanismo surge da interação de troca entre elétrons 3d com camadas incompletas com elétrons internos da camada s. A interação de troca entre spin polarizado para cima da camada d e spin para cima da camada s é atrativa, enquanto que a interação entre spin polarizado para cima da camada d com spin para baixo da camada s é repulsiva. Do ponto de vista do princípio de exclusão de Pauli, a parte radial das funções de onda dos dois elétrons s serão diferentes, ou seja, quando os spins dos elétrons s forem **paralelos** com os spins dos elétrons d, os elétrons s serão puxados para fora do núcleo, e quando os spins s forem **antiparalelos** com os spins d, os elétrons s serão empurrados para dentro do núcleo. Como consequência surge uma densidade finita de spin s↓ resultante dentro do núcleo e um campo magnético negativo é observado. Assim, a polarização de camadas internas de elétrons resulta numa contribuição negativa para o campo.

O campo hiperfino magnético eletrônico, (\vec{H}_{el}) produzido pela interação do núcleo com elétrons que o circundam, pode ser escrito como sendo a soma das três contribuições: orbital, dipolar e contacto de Fermi, que é dado por:

$$\vec{H}_{el} = \vec{H}_{cl} + \vec{H}_{dip} + \vec{H}_{cf} \quad (1.8)$$

Se for aplicado um campo magnético externo sobre a amostra ferromagnética uma outra componente deverá ser considerada e somada ao CHM. Esta componente é devida ao campo local \vec{H}_{loc} , que consiste do campo externo, demagnetização e Lorentz. Estes campos são mais ou menos uniformes em toda a amostra, sendo suas contribuições da ordem de alguns kGauss. O campo local pode ser escrito por:

$$\vec{H}_{loc} = \vec{H}_{ext} + \vec{H}_{dem} + \vec{H}_{Lor} \quad (1.9)$$

onde:

\vec{H}_{ext} = campo externo aplicado

$\vec{H}_{dem} = -D\vec{M}$

$$\vec{H}_{Lor} = \frac{4\pi}{3} \vec{M}'$$

onde o fator de demagnetização D depende apenas da forma geométrica da amostra, \vec{M} é a magnetização da amostra e \vec{M}' é a magnetização em cada domínio, caso haja um só domínio, $\vec{M}' = \vec{M}$.

Portanto, o campo magnético efetivo \vec{H}_{eff} sentido pelo núcleo ao ser inserido num ambiente magnético é a soma das contribuições do campo local e do campo eletrônico:

$$\vec{H}_{eff} = \vec{H}_{loc} + \vec{H}_{el} \quad (1.10)$$

Assim, a contribuição mais importante feita ao CHM, atuando sobre núcleos de átomos não magnéticos inseridos em matrizes ferromagnéticas com simetria cúbica, é devida à interação de contacto de Fermi.

Quando um átomo ferromagnético é substituído por uma impureza não magnética, a carga efetiva naquele sítio, fica blindada pelos elétrons de condução. Devido à interação de troca entre elétrons 3d polarizados da matriz, com elétrons de condução s, a energia média dos elétrons de condução s com spin paralelo ou spin antiparalelo é diferente. Esta diferença de energia leva a diferentes densidades eletrônicas com spin "up" e spin "down", blindando a carga da impureza e produzindo a polarização dos elétrons s.

Evidências experimentais[8] indicam, o importante papel da estrutura eletrônica das camadas preenchidas da impureza. Seguindo uma tendência, são observadas experimentalmente:

1. proporcionalidade do CHM em relação ao momento magnético da matriz ($2,2\mu_B$, $1,7\mu_B$ e $0,6\mu_B$ para Fe, Co e Ni respectivamente).
2. o principal parâmetro para determinar a magnitude e o sinal do CHM é o número de elétrons nas camadas preenchidas da impureza.

Balabanov e Delyagin[8] propuseram uma fórmula semiempírica para variação do CHM em função do número de elétrons externos das camadas fechadas n dada por:

$$H_{hf} = n_0^{1,3} \mu [-2,48 + 0,113(\nu - 9)^2] \quad (1.11)$$

onde ν é a soma dos elétrons externos da impureza d, p e s (por exemplo $\nu = 3$ para Sc e $\nu = 17$ para Br no IV período da tabela periódica), μ é o momento magnético dos átomos da matriz expresso em magnetons Bohr e n_0 é o número de elétrons nas camadas fechadas. Para os períodos IV, V e VI da tabela periódica o número de elétrons é 18, 36 e 68. A figura 1.2 mostra uma compilação do CHM medido nas matrizes de Fe, Co e Ni com impureza diluída de elementos pertencentes aos períodos IV, V e VI da tabela periódica em função de ν . Os pontos experimentais representados por (x) são para impurezas do IV período, (●) para o V período e (o) para o VI período respectivamente e a curva cheia representa os valores calculados teoricamente.

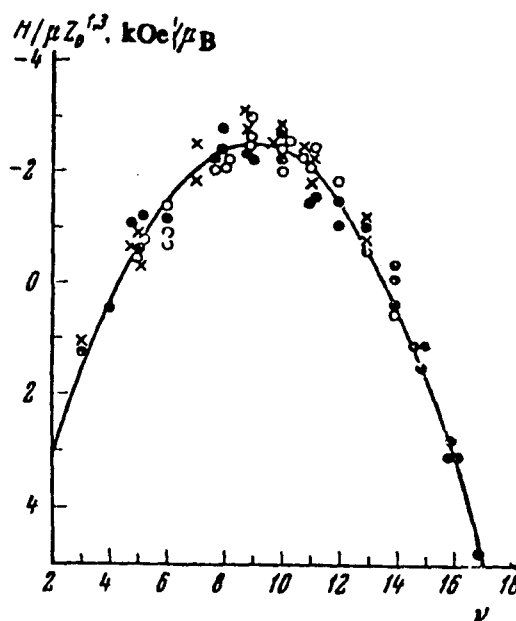


Figura 1.2: Comparação dos dados experimentais em função de ν para os períodos IV, V e VI da tabela periódica.

É possível observar que os valores dos campos calculados com a fórmula semiempírica proposta concordam com os resultados experimentais. Esta regularidade no comportamento do CHM pode ser explicada qualitativamente se assumirmos que a principal contribuição para o CHM é feita pelos elétrons

das camadas preenchidas da impureza. Podemos considerar dois mecanismos que basicamente produzem a polarização, porém de sinais opostos. O mecanismo mais provável de polarização dos elétrons externos da impureza é devido à sua interação com elétrons da banda de condução da matriz. O momento magnético efetivo adquirido pela camada, como resultado da polarização, é máximo quando a camada está semi-preenchida. Entretanto, a contribuição direta feita pelos elétrons externos para o campo no sítio da impureza é relativamente pequena. A evidência deste fato surge da ausência de uma relação direta entre o CHM e o número atômico dentro de cada período da tabela periódica (ausência de uma correlação com a constante de acoplamento hiperfino).

Assim, é necessário assumir que a contribuição negativa é resultante da polarização de elétrons de camadas internas ocupadas da impureza pelos elétrons de camadas externas. As camadas internas têm uma maior densidade de spins na região próxima ao núcleo do que as camadas externas, sendo natural que a principal contribuição para o CHM no núcleo da impureza seja dos elétrons internos.

Ao lado da contribuição negativa, existe uma contribuição positiva também determinada pela polarização das camadas internas, mas que não depende do valor do momento magnético efetivo dos elétrons externos da impureza. É natural pensar que a polarização é causada diretamente pela interação dos elétrons das camadas ocupadas com elétrons polarizados pertencentes à banda de condução da matriz. Os elétrons polarizados pertencentes à banda de condução da matriz teriam sinal oposto aos elétrons de camadas externas da impureza.

Além do que já foi exposto, o mecanismo de "overlap" pode provocar densidade de spin diferente de zero no núcleo. Para este mecanismo ocorre transfêrencia de CHM do íon magnético para o íon não magnético via superposição de orbitais. Elétrons polarizados dos íons magnéticos passam um certo tempo nos orbitais dos íons não magnéticos. Estas contribuições são positivas.

A determinação experimental de CHM atuando em núcleos não magnéticos, além dos ferromagnéticos tradicionais, como ligas de Heusler, possibilita o estudo das interações de troca, sendo seu papel fundamental para explicar os vários ordenamentos magnéticos em sólidos.

Capítulo 2

Ligas de Heusler

2.1. Introdução

Na natureza encontramos um número muito reduzido de substâncias puras que apresentam a propriedade de serem magnéticas. O ferro, níquel, cobalto e alguns elementos terras raras, apresentam esta propriedade física. O elemento ferro está presente em praticamente todas as substâncias magnéticas naturais, ou as substâncias que são preparadas sinteticamente, apresentam pelo menos um dos metais de transição do grupo do ferro.

Em 1903, F. Heusler[9] conseguiu sintetizar ligas metálicas ferromagnéticas a partir de elementos não ferromagnéticos. As primeiras ligas foram produzidas a partir da fusão de manganês e cobre com alumínio ou estanho. Inicialmente foram preparadas as ligas Cu_2MnAl e Cu_2MnSn .

A partir desta descoberta, surgiu um grande interesse no estudo das propriedades magnéticas nestes compostos, pois este novo ambiente magnético possibilita uma maior compreensão das origens do ferromagnetismo em sólidos, e por ser um composto metálico ternário, existe um grande número de ligas que podem ser preparadas, mesmo em combinações não estequiométricas.

2.2. Identificação e estrutura das ligas de Heusler

As ligas de Heusler começaram a ser investigadas pela técnica de difração de raios x, que tinha como objetivo caracterizar a estrutura cristalina destas ligas. Bradley e Rodgers[10] em 1934 fizeram um estudo detalhado na liga

Cu_2MnAl para caracterizar a posição do manganês e dos outros átomos na rede cristalina. Verificaram também, se uma mudança na estrutura cristalográfica da liga, sem que ocorresse alteração na composição química, poderia ou não afetar o caráter ferromagnético das ligas de Heusler. Desta forma, é possível saber qual a condição mais importante para a ocorrência do ferromagnetismo, se é a estrutura cristalina ou a composição química. Neste trabalho, os autores, fizeram o seguinte tratamento térmico para a liga Cu_2MnAl : aqueceram até $500\text{ }^\circ\text{C}$ por um período de 6 horas e resfriaram lentamente até $300\text{ }^\circ\text{C}$. A liga preparada, permaneceu nesta temperatura por algumas horas. Após este tratamento térmico, o forno foi desligado para a amostra resfriar até a temperatura ambiente. Ao analisar a amostra preparada, Bradley e Rodgers, observaram que tinha ocorrido uma mudança muito intensa na estrutura da liga e a mesma praticamente não exibia mais magnetismo. Porém, ao aquecer a liga a $800\text{ }^\circ\text{C}$ seguida de um resfriamento rápido (“quenching”), a mesma apresentava uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado com uma super-rede de face centrada, que é fortemente ferromagnética. Bradley e Rodgers, concluíram então que as propriedades magnéticas das ligas de Heusler são dependentes da estrutura cristalina, uma vez que, a composição química não havia sofrido alteração.

A estrutura cristalina obtida pelo trabalho de Bradley e Rodgers para as ligas de Heusler é melhor visualizada pela interpenetração de quatro sub-redes fcc, com coordenadas **A**, **B**, **C** e **D** dadas por:

| A | | | B | | | C | | | D | | |
|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 0 | 0 | 0 | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | $\frac{3}{4}$ | $\frac{3}{4}$ | $\frac{3}{4}$ |
| 0 | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{3}{4}$ | $\frac{3}{4}$ | $\frac{1}{2}$ | 0 | 0 | $\frac{3}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ |
| $\frac{1}{2}$ | 0 | $\frac{1}{2}$ | $\frac{3}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{3}{4}$ | 0 | $\frac{1}{2}$ | 0 | $\frac{1}{4}$ | $\frac{3}{4}$ | $\frac{1}{4}$ |
| $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | 0 | $\frac{3}{4}$ | $\frac{3}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | 0 | 0 | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{3}{4}$ |

Na composição estequiométrica Cu_2MnAl , os átomos de Cu ocupam os sítios A e C, os átomos de Mn ocupam o sítio B e os átomos de Al ocupam o sítio D. Este arranjo corresponde a estrutura $L2_1$.

A estrutura química da liga de Heusler é determinada por técnica de difração. Inicialmente foi utilizada a difração de raio-X, e nos últimos anos, tornou-se

possível utilizar a difração de nêutrons e difração de elétrons. Independente da técnica utilizada para investigar a estrutura química das ligas de Heusler, o feixe difratado ocorre em um ângulo θ dado pela lei de Bragg:

$$2d_{hkl}\text{sen}\theta = \lambda \quad (2.1)$$

onde λ é o comprimento de onda do feixe incidente e d_{hkl} é a distância entre os planos espalhados.

Em um sistema cúbico a distância entre planos com índices de Miller (hkl) é dada por:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}} \quad (2.2)$$

onde a é o parâmetro de rede da célula unitária. Combinando as duas equações citadas acima, para uma rede cúbica, a maior intensidade difratada ocorre para ângulos θ dados por:

$$\text{sen}\theta = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} \quad (2.3)$$

As combinações dos índices de Miller (hkl) às vezes não são possíveis em virtude de ocorrer interferências destrutivas entre as ondas espalhadas em diferentes localizações na célula primitiva. As ligas de Heusler terão reflexão de Bragg diferente de zero somente quando todos os índices de Miller forem pares ou ímpares, uma vez que se trata de uma interpenetração de 4 subredes fcc. Os planos pares podem ser subdivididos em dois grupos:

- $(h + k + l)/2$ é ímpar
- $(h + k + l)/2$ é par.

As intensidades destas reflexões são determinadas pelo quadrado do fator de estrutura F . As principais reflexões são:

1. h, k, l todos ímpares $F(111) = |4[(f_A - f_C)^2 + (f_B - f_D)^2]^{\frac{1}{2}}|$
2. $\frac{(h+k+l)}{2} = 2n + 1$ $F(200) = |4[f_A - f_B + f_C - f_D]|$
3. $\frac{(h+k+l)}{2} = 2n$ $F(220) = |4[f_A + f_B + f_C + f_D]|$

onde f_A , f_B , f_C e f_D são os fatores de espalhamento para os átomos nos sítios A, B, C e D.

O fator de estrutura para a liga de Heusler do tipo X_2YZ , onde o átomo X ocupa o sítio A e C, o átomo Y ocupa o sítio B e finalmente o átomo Z ocupa o sítio D, pode ser escrito simplificadamente por:

$$F(111) = 4 | f_y - f_z |$$

$$F(200) = 4 | 2f_x - (f_y + f_z) |$$

$$F(220) = 4 | 2f_x + (f_y + f_z) |$$

onde f_x, f_y e f_z é o fator de espalhamento para o átomo X, Y e Z.

Finalmente, quanto à sua estrutura, as ligas de Heusler podem apresentar 3 tipos diferentes de arranjos denominados pelos títulos Strukturbericht, conforme mostra a figura 2.1:

1. $L2_1$ os átomos estão arranjados corretamente. Esta estrutura possui a composição estequiométrica X_2YZ ;
2. B_2 apresenta estequiometria X_2YZ , porém o átomo X ocupa a posição correta no sítio, enquanto que os átomos Y e Z apresentam uma desordem aleatória nos respectivos sítios;
3. $C1_b$ apresenta composição química XYZ ordenada porém, um dos sítios A ou C que são ocupados pelos átomos X está vazio.

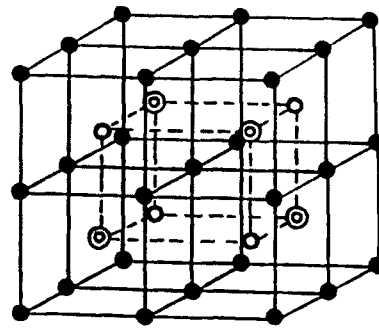
Quanto à sua composição química, as ligas de Heusler X_2YZ podem apresentar a seguinte caracterização para os átomos X, Y e Z:

X: metal nobre ou de transição $3d$, $4d$ ou $5d$ com a camada d externa quase cheia (Cu, Pd, Co, Ni, etc.).

Y: metal de transição com a camada d externa menos completa do que para o átomo X (Mn, Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr etc.).

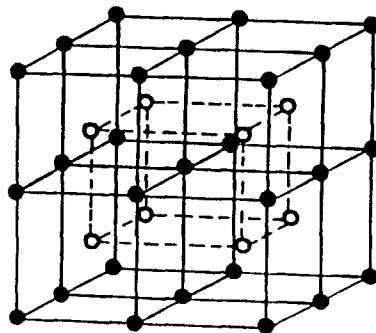
Z: metal da série *s-p* (Al, Ga, Si, Sn etc.).

Quanto ao ordenamento magnético das ligas de Heusler, é possível ter ligas ferrimagnéticas (Ni_2MnSn), antiferromagnéticas (Pd_2MnIn), paramagnéticas (Co_2TiSb), porém, a grande maioria apresenta ordenamento ferromagnético.



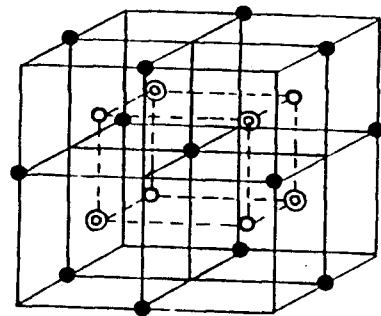
$L2_1$
 X_2YZ

● X
⊙ Y
○ Z



$B2$
 X_2YZ

● X
○ Y, Z



$C1_b$
 XYZ

● X
⊙ Y
○ Z

Figura 2.1: Estruturas das ligas de Heusler

2.3. Estudo de CHM nas ligas de Heusler

O interesse no estudo de propriedades magnéticas nas ligas de Heusler surgiu devido ao fato destas ligas apresentarem algumas vantagens em relação às ligas binárias. A presença de três elementos químicos diferentes em sua fórmula química torna possível fazer diversas combinações, mesmo não estequiométricas, dos elementos constituintes das ligas com a finalidade de estudar o efeito local, bem como o de diferentes átomos vizinhos no valor do CHM em um determinado sítio atômico.

As ligas de Heusler apresentam estequiometria e estrutura cristalina muito bem definidas e, portanto, a posição de cada átomo na rede cristalina é conhecida com precisão. Esse conhecimento da posição dos átomos é fundamental quando se mede o valor do CHM num determinado sítio, pois sabe-se exatamente a posição do íon sob o qual está sendo feita a determinação do CHM em relação aos seus vizinhos.

Uma outra vantagem está na possibilidade de adicionar um quarto elemento em substituição a um componente metálico da liga, formando ligas quaternárias de modo que a estequiometria e a estrutura cristalina da liga não seja alterada. Dunlap e Stroink[11] estudaram as ligas $\text{Co}_2\text{Ti}_{(1-x)}\text{V}_x\text{Sn}$, com $0 \leq x \leq 1$. Os autores verificaram a influência no valor do CHM no sítio do Sn quando ocorre a mudança do Ti (grupo IV-B) para V (grupo V-B) da tabela periódica. Os resultados mostraram uma diminuição linear no valor do CHM no Sn. Yoshimura e Kawakami[12, 13] também estudaram ligas quaternárias e os resultados foram similares. A mudança gradativa de um grupo para outro da tabela periódica possibilita um estudo da influência da variação da densidade de elétrons de condução no valor do CHM.

Para o estudo das ligas de Heusler, diversas técnicas podem ser utilizadas, tais como: a difração de raio-X, difração de nêutrons, magnetometria e difração eletrônica. A difração de raio-X investiga a estrutura cristalina, e possibilita determinar o parâmetro de rede; enquanto que pela difração de nêutrons além de poder estudar a estrutura cristalina, é possível medir a magnitude, a direção e a distribuição dos momentos magnéticos localizados. Um neutron tem spin $(1/2\hbar)$ e conseqüentemente um momento magnético. A interação do momento magnético do neutron com o momento magnético atômico, produzirá um espalhamento

magnético. Se o material é magneticamente ordenado, e o espalhamento for coerente, as linhas características da estrutura magnética aparecem no espectro de difração. Maiores detalhes sobre a técnica de difração de nêutrons podem ser encontrados nas referências [14, 15, 16, 17, 18]. Através da magnetometria se obtém valores de susceptibilidade magnética e magnetização da amostra; a difração eletrônica permite estudar a estrutura cristalina e a medida da resistividade elétrica da amostra que serve para avaliar a integral de troca s-d. A determinação de CHM nas ligas de Heusler pode ser feita pela técnica de ressonância magnética nuclear (NMR), efeito Mössbauer (ME) e correlação angular $\gamma - \gamma$ perturbada (TDPAC).

Existem dois tipos de ligas de Heusler que foram mais estudadas: uma baseada no Manganês (X_2MnZ) e a outra no Cobalto (Co_2YZ). As ligas de Heusler do tipo X_2MnZ ($X \neq Co$) foram intensamente estudadas e os resultados mostraram que estes compostos apresentam momento magnético localizado somente nos átomos de Mn (μ_{Mn} é da ordem de $4\mu_B$, onde μ_B é o magneton de Bohr), a distância interatômica entre dois átomos de Mn é $\sim 4,2 \text{ \AA} \sim 1,62$ vezes maior que no manganês puro ou com impureza diluída ($2,58 \text{ \AA}$), temperatura de Curie (T_c) entre 600 e 1000 K e o parâmetro de rede é próximo de $6,0 \text{ \AA}$. As medidas de CHM nestas ligas revelaram que no sítio do Mn os valores são negativos (~ -300 kOe), no sítio X os campos também são negativos (~ -160 kOe) e no sítio Z os valores dos campos são positivos.

As ligas de Heusler baseadas no cobalto (Co_2YZ , $Y \neq Mn$) tem atraído a atenção devido ao fato destas ligas apresentarem momento magnético localizado nos átomos de Co, (μ_{Co} , que variam entre $0,3$ e $1,0 \mu_B$), que é o sítio X, enquanto que as ligas baseadas no Mn o momento magnético está localizado no sítio Y. A diferença entre a localização do átomo magnético é importante e deve ser observada porque os átomos de Co têm como primeiros vizinhos átomos Y e Z, e os átomos de Mn tem como primeiros vizinhos átomos X. Esta diferença de ambiente magnético torna possível um melhor entendimento do mecanismo de polarização dos elétrons de condução, e conseqüentemente, a compreensão da sua contribuição para o CHM.

Outro fato a ser ressaltado é que a distância entre dois átomos de Co é $\sim 3,0 \text{ \AA}$, $1,17$ vezes maior que no cobalto puro ou com impurezas diluídas ($2,51 \text{ \AA}$), sugerindo que possa ocorrer uma superposição dos orbitais d-d. O parâmetro de

rede está em torno de 5,8 Å para Y entre Ti e Fe ($22 \leq Z \leq 26$), enquanto que para elemento Y, como Zr, Nb e Hf, ($Z = 40, 41$ e 72) o parâmetro de rede é da ordem de 6,0 Å. Os valores de temperatura de Curie estão entre 90 e 1100 K. Quanto ao CHM, podem ser positivos ou negativos para o sítio X, para o sítio Y os resultados experimentais tem mostrado valores negativos (~ -350 kOe para Y=Sc, ~ -510 kOe para Y=Ti,Zr,Hf e ~ -165 kOe para Y=V,Nb), e positivos para o sítio Z ($\sim +70$ kOe para Y=Sc, $\sim +100$ kOe para Y=Ti,Zr,Hf e $\sim +30$ kOe para Y=V,Nb).

Capítulo 3

Modelos teóricos para o CHM

3.1. Introdução

A descoberta de campos hiperfinos magnéticos em metais ferromagnéticos tornou possível uma investigação sistemática sobre este assunto. Para compreender a importância dos mecanismos que produzem os campos hiperfinos em impurezas diluídas em uma matriz ferromagnética é interessante saber o comportamento destes campos nas matrizes de Fe, Co e Ni. Shirley e colaboradores[19, 20] observaram o comportamento sistemático de CHM no Fe. As conclusões que foram obtidas, podem ser estendidas para o Co e Ni.

A figura 3.1 mostra os resultados experimentais das medidas de CHM atuando em núcleos de diversas impurezas na matriz de Fe, utilizando diversas técnicas: efeito Mössbauer, ressonância magnética nuclear, correlação angular perturbada, compiladas por Rao[1, 2]. Os CHM medidos são negativos para todas impurezas 3d, 4d e 5d diluídas no Fe, Co e Ni. A única exceção encontrada é ^{89}Y na matriz de Fe. Os campos para as impurezas s-p são negativos até a primeira metade onde os campos mudam de sinal, tornando-se intensos e positivos na segunda metade da série s-p.

O tratamento teórico do CHM é um problema que envolve muitos corpos, o que torna a sua solução complexa. Os mecanismos responsáveis pelos CHM observados sobre impurezas diluídas em uma matriz ferromagnética possibilitam um melhor entendimento do estado eletrônico nos sólidos. Diante deste quadro, o estudo da sistemática de CHM observada experimentalmente levaram ao entendimento dos diferentes mecanismos responsáveis pela origem dos CHM.

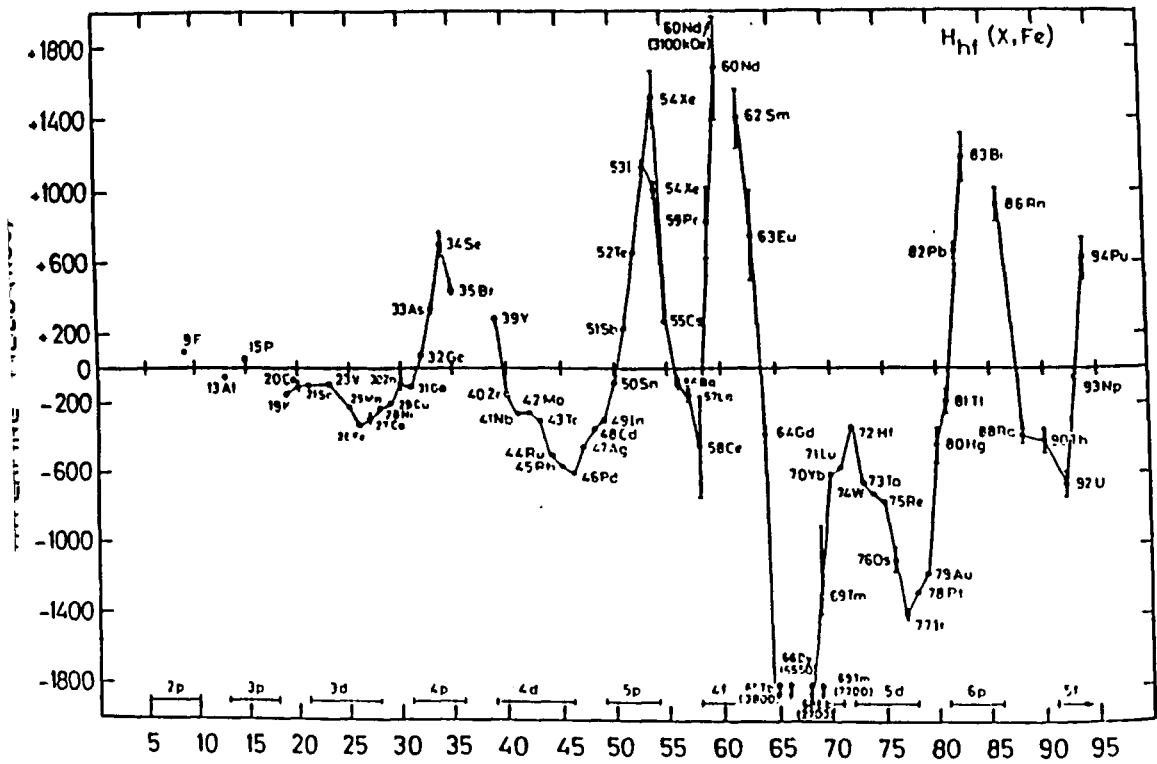


Figura 3.1: Variação do CHM em função do número atômico.

Embora uma explicação teórica totalmente satisfatória ainda não exista, a sistemática observada do CHM na matriz de Fe, Co ou Ni é explicada com boa concordância dos resultados experimentais pelo modelo teórico de Daniel-Friedel[21]. Este modelo é uma versão modificada do modelo básico de Friedel[22], utilizado para descrever o CHM gerado pelos elétrons de condução sobre um átomo não magnético em matriz ferromagnética. Várias modificações foram introduzidas ao modelo básico de Friedel a fim de adaptá-lo para situações e sistemas específicos, inclusive para as ligas de Heusler. Os primeiros cálculos realizados para as ligas de Heusler foram para as ligas do tipo Cu_2MnZ ($Z = Al, In, Sn$) feitos pelo modelo de Caroli e Blandin[23], que introduziram algumas modificações no modelo básico de Friedel.

A partir destes cálculos iniciais, foram desenvolvidos outros modelos específicos para as ligas de Heusler do tipo X_2MnZ . Os modelos procuram explicar a sistemática de CHM observada experimentalmente nas ligas de Heusler, em sítios de elementos não magnéticos, e são basicamente de dois tipos: O primeiro tipo de

modelo está baseado no modelo de Daniel e Friedel[21] e no modelo de blindagem da carga de Friedel[22, 24], o segundo é baseado no modelo da superposição do volume de M.B. Stearns[25, 26, 27, 28].

Os modelos do primeiro tipo, Caroli e Blandin[23], Jena e Geldart[29, 30, 31] e Blandin-Campbell[32, 33] consideram que o átomo da impureza inserido em um sítio não magnético, produz uma intensa perturbação na carga que causa a polarização do spin dos elétrons de condução induzida pelo momento magnético localizado no átomo de Mn. Nestes modelos, devido a forte perturbação na carga não é possível separar a contribuição relativa à impureza e do átomo da matriz ao CHM. Porém, o modelo da superposição de volume de M.B. Stearns considera que a perturbação ocorrida na densidade de spin da matriz devida ao átomo da impureza é pequena e que as contribuições ao CHM do átomo da matriz e da impureza podem ser separadas e somadas.

3.2. Modelo de Friedel

Supõe-se neste modelo[22, 24] que a impureza contribui com a maioria de seus elétrons de valência para banda de condução. No sítio onde está localizada a impureza surge uma diferença de carga entre a impureza e o íon da matriz, o que produz uma forte perturbação ao redor da impureza. Esta perturbação pode modificar o estado de elétron de condução no local da impureza em relação ao estado de elétron de condução da matriz. Para manter a neutralidade da carga no material, a diferença de carga $\Delta Z = (Z_{impureza} - Z_{matriz})$ deve ser blindada pelos elétrons de condução. O efeito de blindagem pode ser compreendido, se considerarmos que ao redor do sítio onde está localizada a impureza surge um potencial V que provoca o espalhamento dos elétrons de condução. Friedel mostrou que a blindagem da carga pelos elétrons de condução no local da impureza produz na matriz uma oscilação na densidade da carga eletrônica cuja, amplitude diminui assintoticamente com a distância e gera um potencial dependente do spin, conseqüentemente surge uma densidade de spin diferente de zero no local da impureza.

O efeito de blindagem pode ser descrito utilizando o método de ondas parciais. Se η_L for o deslocamento de fase causado pelo potencial V , na onda parcial de momento angular L de um elétron de condução no nível de Fermi, a carga blindada efetiva está relacionada com o deslocamento de fase dado pela regra de soma de Friedel, que pode ser escrita por:

$$Z_{eff.} = \frac{2}{\pi} \sum_L (2L + 1) \eta_L(E_F) \quad (3.1)$$

onde L é o momento angular eletrônico e E_F é a energia do elétron no nível de Fermi. Sendo assim, a densidade de spins dos elétrons de condução no sítio de átomos não magnéticos é por sua vez responsável pelo CHM observado. A sistemática de CHM observada experimentalmente pode assim ser explicada apenas pela diferença de carga entre a impureza e a matriz. A diferença do volume atômico entre a impureza e a matriz é desprezada.

3.3. Modelo de Daniel-Friedel

Este modelo[21], considera uma matriz ferromagnética com impureza não magnética diluída que apresenta uma polarização efetiva e homogênea dos elétrons de condução. Essa polarização é produzida pela interação de troca do tipo s-d entre: elétrons d ligados dos átomos da matriz com elétrons de condução do tipo s. Os elétrons de condução com spin “up”, paralelo a maioria dos elétrons d, terão sua energia média diminuída de uma quantidade ϵ . Esta diminuição na energia média é causada pela interação de troca s-d. Porém, elétrons com spin oposto, terão um aumento na sua energia média na mesma quantidade ϵ .

Como resultado destas interações, elétrons com spin “up” sentirão um potencial efetivo $V \uparrow = V_0 - \epsilon$, enquanto que elétrons com spin “down” sentirão um potencial $V \downarrow = V_0 + \epsilon$, uma vez que a profundidade V_0 do potencial no local da impureza é a mesma para os dois tipos de elétrons. A figura 3.2 mostra o poço de potencial para elétrons de condução.

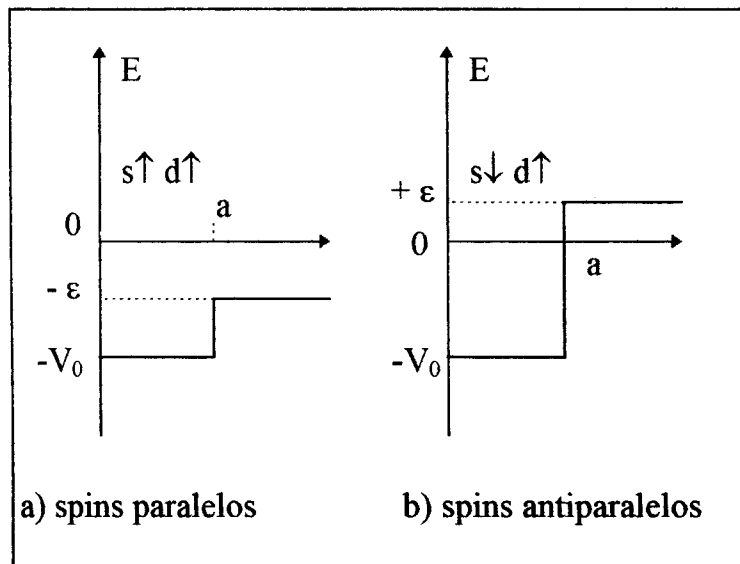


Figura 3.2: Poço de potencial para elétrons de condução

Considerando que a polarização de spin dos elétrons de condução é um valor

médio positivo e se por exemplo $\epsilon > 0$, então existirá um número maior de elétrons de condução com spin “up” do que com spin “down”. Os elétrons com spin “up” serão atraídos por um pequeno potencial efetivo $|V \uparrow| < |V \downarrow|$. Como consequência, ocorrerá um aumento da densidade eletrônica média sobre a impureza. Isto ocorre devido a blindagem da carga que será maior para elétrons com spin “down” do que para elétrons com spin “up”. Este efeito é menos importante quando o potencial V_0 é muito maior do que ϵ , o que ocorre para altos valores de Z .

Daniel e Friedel mostraram que o cálculo do campo efetivo que age sobre o núcleo da impureza é dado por:

$$H_{eff} = \frac{8\pi}{3} \mu_B \delta_\rho(0) \quad (3.2)$$

onde μ_B é o magneton de Bohr, $\delta_\rho(0)$ é a densidade de spin no núcleo. A densidade $\delta_\rho(0)$ é criada pelo efeito de blindagem local da impureza.

3.4. Modelo de Caroli-Blandin

Foi o primeiro modelo teórico[23] desenvolvido para explicar o CHM nas ligas de Heusler do tipo Cu_2MnZ ($Z = \text{Al, In, Sn}$). Este modelo assume que o campo magnético efetivo sobre o Cu é devido somente ao momento magnético localizado nos átomos de Mn. O modelo considera que os átomos de Mn são impurezas magnéticas isoladas que estão dissolvidas em uma matriz não magnética formada por átomos de Cu_2Z . Os átomos de Mn, induziriam a polarização de spin sobre a banda de condução. Esta banda de condução, seria composta por um elétron de cada átomo de Cu, três elétrons de cada átomo de Al e de um elétron entre os elétrons 3d e 4s de cada átomo de Mn, enquanto que seis elétrons do Mn permaneceriam localizados numa banda virtual.

As propriedades eletromagnéticas da impureza são bem explicadas ao se considerar a camada d da impureza do elemento de transição como um nível ligado virtual, ou seja, quando elétrons são localizados num estado ligado virtual d, como por exemplo o Mn dissolvido em Cu, eles são submetidos a uma forte interação de troca que tende a alinhar seus spins.

O modelo de Caroli e Blandin consegue calcular com boa aproximação os CHM nos sítios X das ligas de Heusler baseadas no Mn. Para os sítios Z, os cálculos

ão reproduzem os valores experimentais. A fragilidade do modelo é que a carga blindada para os sítios não magnéticos não é incluída explicitamente nos cálculos, isto tem uma importância relativamente pequena para o sítio X, mas este efeito pode ser muito importante para o sítio Z onde a carga efetiva é grande[32].

C.C.M. Campbell[34, 35] mostrou que o valor do CHM e o sinal tem uma forte dependência do efeito de blindagem da carga no sítio da impureza. Este fato foi verificado para as ligas de Heusler Pd_2MnSn e Ni_2MnIn , onde o CHM foi determinado no sítio Z, que é um sítio não magnético.

3.5. Modelo de Jena e Geldart

O modelo de Jena e Geldart[29, 30, 31] foi desenvolvido a partir de uma modificação do modelo básico de Daniel-Friedel, para ser aplicado nas ligas de Heusler. Os autores consideram que os elementos não magnéticos estão diluídos em uma matriz magnética como impurezas. Para o caso específico das ligas de Heusler, baseadas no Mn, do tipo X_2MnZ , os átomos X e Z são tratados como impurezas diluídas em uma matriz magnética constituída pelos átomos de Mn em conjunto com os elétrons pertencentes à banda de condução.

O modelo considera também o efeito médio do processo de polarização devido à hibridização s-d e troca direta. Esse efeito seria responsável por um campo efetivo, que é diferente de zero somente dentro da célula atômica que contém os íons de Mn. Os processos de troca são ausentes dentro da célula atômica dos íons não magnéticos, sítios X e Z. Nestes sítios, surge um potencial $V_0(\vec{r})$ (tipo Hartree-Fock) necessário para a blindagem local da carga. O modelo define também, potenciais quadrados dependentes do spin, como forma de compensar a polarização uniforme do meio, onde os íons X e Z estão inseridos.

Sendo assim, o campo hiperfino magnético é descrito de uma forma análoga ao modelo usado por Daniel-Friedel, para descrever uma impureza não magnética diluída em uma matriz ferromagnética, dado por:

$$H = -\frac{8\pi}{3}\mu_B\alpha^2P(0) \quad (3.3)$$

onde $\alpha^2P(0)$ é uma aproximação para a polarização local de spin no núcleo da impureza, α^2 é o fator de amplificação de Bloch, que é calculado para os sítios não magnéticos, X e Z. O cálculo é feito por ortogonalização de uma única onda plana

para orbitais atômicos. O termo $P(0)$ é a polarização local de spin, que é calculada assumindo que os elétrons de condução formam uma banda uniforme de elétrons livres. Esta banda de elétrons livres é separada pelos momentos magnéticos com spin “up” e spin “down”. Este desdobramento produz uma densidade de elétrons de condução n_0 no núcleo. Explicitamente, a polarização local $P(0)$ é dada por:

$$P(0) = n \uparrow (0) - n \downarrow (0) \quad (3.4)$$

onde $n \uparrow (0)$ e $n \downarrow (0)$ são as densidades de elétrons com spin “up” e spin “down” respectivamente.

O modelo prevê para o sítio Z nas ligas de Heusler baseadas no Mn que o campo hiperfino magnético aumenta, torna-se mais positivo com o aumento da valência do íon não magnético e da densidade dos elétrons de condução.

Cálculos feitos por Jena e Geldart para o CHM nos sítios X e Z das ligas das ligas X_2MnZ [30] e por Tenhover et al.[36] para ligas de Heusler quarternárias do tipo $Cu_2MnIn_{1-x}Sn_x$ reproduziram bem os valores experimentais. Porém, a tentativa da aplicação do modelo para as ligas baseadas no Co[11, 37] não teve o mesmo sucesso.

3.6. Modelo de Blandin-Campbell

Este modelo[32, 33] é baseado em uma modificação do modelo original de Caroli e Blandin. O modelo original não leva em conta explicitamente a carga blindada para um sítio não magnético. Blandin e Campbell, na modificação feita, passaram a levar em conta o efeito da carga blindada dos sítios não magnéticos sobre a polarização dos elétrons de condução naquele sítio. O cálculo é feito usando uma extensão da aproximação RKKY[38] para um gás de elétron que sofre uma forte perturbação causada pela blindagem da carga. Os efeitos da blindagem da carga podem ser vistos de duas formas:

- O primeiro ponto de vista a ser considerado é para um íon que está em um sítio não magnético. O potencial $V_0(r)$ gerado não leva em conta o efeito de spin, sendo o mesmo de curto alcance, ou seja, para $r < r_0$ temos $V(r) = V_0$ e para $r > r_0$ $V(r) = 0$, onde r_0 é o raio do potencial esférico. A presença deste potencial introduz na função de onda parcial dos elétrons de condução, um deslocamento de fase δ_L , que será calculado exatamente.

- O segundo ponto de vista, o potencial é dependente do spin. Neste caso, o tratamento será feito considerando um íon magnético em uma posição \vec{R}_0 . Aqui, a interação do spin dos elétrons de condução ocorre via interação de troca efetiva s-d, que é dada explicitamente por:

$$W_{sd} = -J\delta^3(\vec{r} - \vec{R}_0)\vec{s}\cdot\vec{S} \quad (3.5)$$

onde J é a integral de troca, \vec{s} é o spin dos elétrons de condução e \vec{S} é o spin do íon magnético.

O potencial dependente do spin, é tratado dentro da aproximação de Born, e nesta aproximação, para uma impureza localizada no sítio X ou Z, com spin polarizado $\langle S_z \rangle$, por exemplo, a polarização dos elétrons de condução produzida na origem do sistema de coordenada, é idêntica à produzida por um potencial na superfície de uma esfera de raio R_0 , dado por:

$$W'(r) = -\frac{1}{2}\sigma E\delta(r - R_0) \quad (3.6)$$

onde $\sigma = \pm 1$ para o spin dos elétrons de condução, com orientação $S_z = \pm 1/2$ e $E = J\Omega_0 \langle S_z \rangle / 4\pi R_0^2$. Como consequência, esta interação induz uma oscilação na densidade eletrônica ao nível de Fermi, resultando em um espalhamento dos elétrons de condução pelo potencial V_0 .

Para um potencial esférico, as funções de onda s são descritas por:

$$\Phi_k(r) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{y_k(r)}{kr} \quad (3.7)$$

onde $\frac{y_k(r)}{kr}$ corresponde a parte radial da função de onda e tem dependência de r, k é o vetor de onda.

Para r na região onde $V(r) = 0$, a função de onda comporta-se como:

$$\Phi_k(r) = \frac{a_k}{\sqrt{4\pi}} \frac{\text{sen}(kr + \delta_0)}{kr} \quad (3.8)$$

a_k é uma constante de normalização e δ_0 o deslocamento de fase do vetor de onda.

Para o potencial com profundidade R a densidade total de estados eletrônicos em $r \gg R_0$ é dada por:

$$\rho_k(r) = \frac{2k^2}{\pi} |\Phi_k(r)|^2 \quad (3.9)$$

e para o caso particular de $r = 0$ temos:

$$\rho_k(0) = \frac{2k^2}{\pi} |\Phi_k(0)|^2 \quad (3.10)$$

Para a situação em que o potencial depende do spin, a função de onda comporta-se para $r > R_0$ como:

$$\Phi_k^\sigma(r) = \frac{1}{\sqrt{4\pi kr}} \text{sen}(kr + \delta_o + \Phi_\sigma) \quad (3.11)$$

e para $r < R_0$ temos:

$$\Phi_k^\sigma(r) = \frac{(1 + b_\sigma)}{\sqrt{4\pi kr}} \text{sen}(kr + \delta_o) \quad (3.12)$$

para pequenos valores de E o termo b_σ é dado por:

$$b_\sigma = \frac{\sigma E}{2k} \text{sen}(2kR_o + 2\delta_o) \quad (3.13)$$

Para a situação em que $r = 0$, a densidade de spin é:

$$\rho_k^\sigma(0) = \frac{2k^2}{\pi} |\Phi_k(0)|^2 (1 + b_\sigma)^2 \quad (3.14)$$

Desta forma, o problema da polarização resume-se em resolver um problema de potencial esférico na origem, cuja solução é dada por:

$$m_{R_0}(r = 0) = \frac{4E}{\pi} \int_0^{K_F} |\Phi_k(0)|^2 \text{sen}(2kR_o + 2\delta_o) k dk \quad (3.15)$$

onde $|\Phi_k(0)|^2$ é a amplitude da função de onda do vetor de onda K_F , na presença do potencial V_0 .

O resultado obtido representa uma extensão da aproximação RKKY para polarização de spin em um meio perturbado para $R_0 > r_0$, dentro do alcance do potencial $V_0(r)$. Se $V_0(r) = 0$ e $\delta_0 = 0$, a expressão resultante tem a forma original do modelo RKKY. A solução exata de $m_{R_0}(r = 0)$ depende somente das funções de onda e do deslocamento de fase para elétrons do tipo s. Sendo assim, expandindo em série de potências de $1/R_0$, a polarização é dada por:

$$m_{R_0}(r = R_0) = -\frac{k_F}{2\pi^2} J\Omega_0 \langle S_z \rangle |\Phi_{k_F}(0)|^2 \frac{\cos(2k_F R_0 + 2\delta_0^F)}{R_0^3} \quad (3.16)$$

A expressão mostra que para uma posição fixa R_0 , a polarização de spin na direção de um sítio não magnético $m(r=0)$, oscilará com uma fase $2\delta_0^F$. Como o sítio não magnético está cercado por átomos magnéticos, a polarização resultante será dada por uma soma de expressões do tipo da equação 3.16, e o campo hiperfino magnético produzido no núcleo será a soma das contribuições vizinhas dado por:

$$H_{eff} = \frac{8\pi}{3} \mu_B \sum_i m_{R_0}^i(r = R_0) \quad (3.17)$$

Considerando que a expressão de H_{eff} depende da polarização e da densidade de elétrons s , é possível recorrer à expressão do “knight shift” para uma impureza diluída em uma matriz não magnética similar, que é proporcional apenas à densidade de elétrons s , dada por:

$$K = \frac{8\pi}{3} \mu_B^2 \left(\frac{4k_F}{\pi} \right) | \Phi_{k_F}(0) |^2 \quad (3.18)$$

onde obtemos uma expressão para o CHM:

$$H_{eff} \simeq -\frac{J\Omega_0 K}{8\pi\mu_B} \left(\sum_i \langle S_z(R_0^i) \rangle \frac{\cos(2k_F R_0^i + 2\delta_0^F)}{(R_0^i)^3} \right) \quad (3.19)$$

Em um trabalho posterior[33], os autores introduziram um fator de fase η para explicar o CHM em metais nobres. Esse fator de fase permite incluir efeitos k -dependentes, possibilitando deslocamentos d , dependentes de k . Esse fator de fase foi necessário, pois no limite assintótico onde a carga efetiva blindada tende a zero, o CHM nos primeiros vizinhos era positivo, o que contraria os resultados experimentais. Assim, a expressão para o CHM passa a ser escrita:

$$H_{eff} \propto \frac{\mu_B \alpha^2}{(k_F a)^2} \sum_i \frac{1}{(R_i^0)^3} \cos(2k_F R_0^i + 2\delta_0 + \eta) \quad (3.20)$$

onde α é o fator de amplificação de Bloch.

A utilização deste modelo para determinar o valor do CHM é limitada, porque envolve um grande número de parâmetros desconhecidos. Os cálculos estudados[11, 37, 39, 40], mostraram uma boa aproximação com os resultados experimentais dos CHM medidos em diversas ligas de Heusler. Desta forma, é interessante utilizar o modelo para prever sistemáticas de CHM nas diversas ligas de Heusler, tornando possível a compreensão dos vários mecanismos que originam o CHM nestes sistemas.

3.7. Modelo de Stearns

O modelo de Marry B. Stearns[25, 26, 27, 28] atribui o comportamento magnético das ligas de Heusler a três tipos de interações:

1. Uma interação entre elétrons de condução do tipo s com elétrons d localizados (d_l) $s - d_l$, via interação de troca coulombiana e hibridização do tipo J_{s-d} .
2. Uma interação similar do tipo $d_i - d_l$ envolvendo elétrons d itinerantes d_i e elétrons d localizados d_l .
3. Uma interação de supertroca realizada através dos elementos sp que estão no sítio Z das ligas de Heusler. Em geral, esta interação ocorre entre elétrons p e normalmente é de caráter antiferromagnética.

A principal contribuição para o CHM em um sítio não magnético é devida aos elétrons de condução do tipo s . As ligas de Heusler apresentam um ambiente muito favorável para estudar as interações $s - d_l$, ao se observar o comportamento dos CHM nos sítios X e Z . Isto ocorre porque elétrons d_i apresentam uma distribuição orbital semelhante aos elétrons d_l , e desta forma a interação $d_i - d_l$ é mais intensa do que a interação $s - d_l$. Assim, as interações $d_i - d_l$ são dominantes e a polarização dos elétrons d_i fornece o acoplamento dos momentos magnéticos localizados.

A diferença básica entre este modelo e os anteriores é que o cálculo do CHM é baseado no modelo da superposição do volume. O modelo da superposição do volume assume que existem duas contribuições distintas para o CHM em um sítio não magnético, no caso das ligas de Heusler baseadas no Mn, sítios X e Z :

- a. Uma contribuição negativa devida à polarização dos elétrons de condução tipo s da matriz. Esta contribuição não é perturbada pela substituição da impureza e é proporcional ao parâmetro de acoplamento hiperfino de um átomo.
- b. Uma contribuição positiva devida ao CHM transferido ou superposição de volume entre os átomos não magnéticos e magnéticos.

A análise do valor calculado do CHM no sítio X ou Z indica que o elemento sp nas ligas de Heusler contribue aproximadamente com um elétron para a banda

de condução. Este comportamento é contrário aos modelos de perturbação da carga que consideram que todos os elétrons de valência sp de uma impureza sp influenciam fortemente na polarização dos elétrons de condução tipo s . Entretanto, o modelo concorda bem com a suposição da sobreposição de volume, onde qualquer impureza sp contribui somente com um elétron para a banda de condução.

Capítulo 4

A técnica de correlação angular perturbada

4.1. Introdução

Após a descoberta da radioatividade verificou-se que este fenômeno era de origem nuclear e a quantidade de radiação emitida dependia da massa da substância, sendo insensível a qualquer condição física ou química apresentada pela amostra. O processo de decaimento radioativo pode ocorrer em núcleos no estado fundamental, ou núcleos que estejam em estado excitado. Durante o decaimento radioativo, um núcleo pode emitir partículas ou radiação eletromagnética raios γ .

A detecção da radiação emitida por um núcleo permite determinar diversos parâmetros nucleares. A determinação destes parâmetros, são feitas por técnicas de espectroscopia nuclear. Entre as várias técnicas utilizadas para este fim, a correlação angular dos raios gama assume um papel de importância fundamental, devido à existência de uma base teórica bem fundamentada e ser de fácil realização experimental com baixo custo.

Os princípios básicos da teoria de correlação angular estão fundamentados na simetria que levam à conservação da paridade e do momento angular nos processos de transições eletromagnéticas. Experimentalmente são detectadas duas radiações gama em coincidências.

A detecção simultânea de duas radiações gama provenientes de um núcleo atômico foi proposta em 1935 por Bothe e Baeyer[41]. A partir deste ano outros autores realizaram experimentos desta natureza. Em 1940, Dunworth[42] propôs uma discussão geral sobre o método de coincidências. O trabalho pioneiro da

teoria de correlação angular direcional foi feito por Hamilton[43]. O trabalho mostrou que deveria existir uma correlação angular entre a direção de propagação de raios gama emitidos em duas transições sucessivas. Essa correlação angular é descrita por uma função que fornece a probabilidade relativa do segundo raio gama ser emitido num determinado ângulo em relação ao primeiro gama.

A teoria de correlação angular de raios gama emitidos em duas transições sucessivas, desenvolvida por Hamilton, considerava que o efeito sentido pelo núcleo devido a campos extranucleares tinham efeitos desprezíveis. Goertzel[44] ampliou a teoria de Hamilton, passando a considerar perturbações extranucleares. Brady e Deutsch[45] publicaram os primeiros trabalhos mostrando as evidências experimentais de perturbações extranucleares. Outros autores contribuíram para o desenvolvimento da teoria de correlação angular tais como: Alder et al[46], Abragan e Pound[47], Frauenfelder[48] e Steffen[49].

Frauenfelder et al[48, 50] realizaram as primeiras experiências utilizando a técnica de correlação angular perturbada (PAC). Artigos de revisão escritos por Frauenfelder e Steffen[51, 52] mostram diversas aplicações da correlação angular perturbada, em física nuclear, enquanto que o artigo escrito por Matthias[53] mostra aplicações específicas para a física do estado sólido. Outros artigos[54, 55, 56, 57] discutem as mais diversas aplicações da técnica de correlação angular perturbada.

4.2. Correlação angular gama-gama direcional

A direção de emissão do raio gama de um núcleo depende da direção do spin nuclear. Numa amostra radioativa onde existem um grande número de núcleos com a direção de seus spins orientadas aleatoriamente no espaço, a distribuição angular dos raios gama emitidos é isotrópica. A radiação gama emitida por um conjunto de núcleos que tem seus spins alinhados na mesma direção em geral não é isotrópica. O alinhamento dos spins pode ser feito colocando a amostra sob baixa temperatura (próximo ao zero absoluto), e aplicando um forte campo magnético ou gradiente de campo elétrico. Nestas condições, será possível ter os spins alinhados na direção do campo aplicado, e a distribuição da radiação gama emitida será em geral anisotrópica.

Um modo mais fácil de se obter um conjunto de núcleos com spins alinhados é

simplesmente observar a emissão de radiação gama em uma determinada direção. Se a desexcitação deste conjunto de núcleos se dá pela emissão em cascata de dois raios gama via nível intermediário, γ_1 e γ_2 , a observação de γ_1 seleciona um conjunto de núcleos com spins alinhados cuja emissão de γ_2 será anisotrópica.

Ao escolher a direção \vec{k}_1 como a da emissão de γ_1 , um conjunto de núcleos atingirão o nível intermediário com a mesma orientação de spin. Assim, a segunda radiação γ_2 será emitida por um conjunto de núcleos com spins alinhados, apresentando uma anisotropia. Nestas condições, é possível observar uma correlação angular entre a emissão da primeira radiação e da segunda radiação. A figura 4.1 mostra o esquema de decaimento em cascata com todos os parâmetros relevantes.

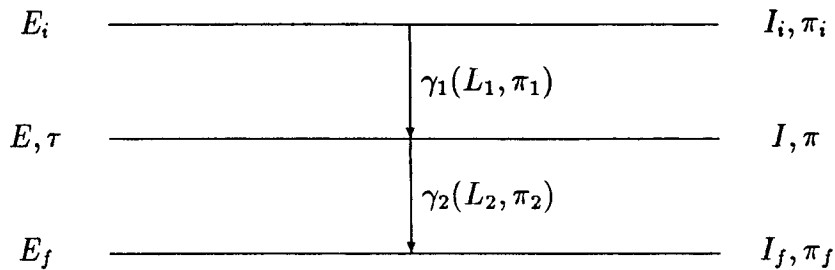


Figura 4.1: Esquema do decaimento em cascata

onde: I é o spin, π é a paridade, E é a energia, τ é a vida média do estado intermediário e L é a multipolaridade da transição gama.

Experimentalmente, a técnica de correlação angular gama-gama consiste em escolher uma direção de emissão, digamos \vec{k}_1 . A esta direção posiciona-se o detector 1, que será fixo e irá detectar a primeira radiação γ_1 . A segunda radiação emitida pelo núcleo, γ_2 será detectada pelo detector 2, colocado no mesmo plano. Esse detector poderá ocupar diversas posições angulares (ângulo θ) em relação à direção de emissão de γ_1 . Nestas condições, o interesse consiste em determinar a probabilidade relativa $W(\theta)d\Omega$ de que a segunda radiação seja emitida na direção \vec{k}_2 , dentro de um ângulo sólido $d\Omega$ em um ângulo θ relativo à direção \vec{k}_1 . Assim, o número de coincidências entre as radiações $\gamma_1 - \gamma_2$ são registradas em função do ângulo θ formado pelos detectores. A figura 4-2 ilustra o esquema experimental utilizado para se obter as conincidências $\gamma_1 - \gamma_2$.

A função correlação angular é escrita na forma:

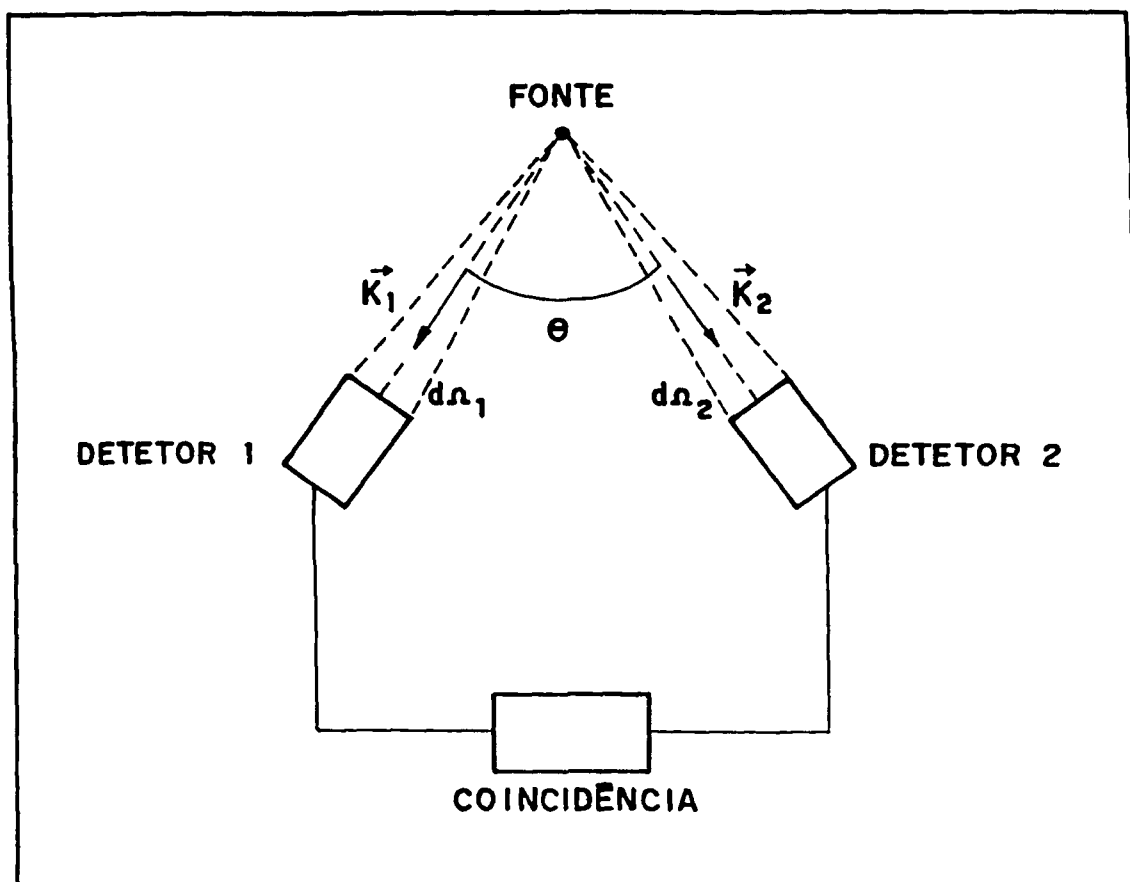


Figura 4.2: Arranjo experimental para medir coincidências

$$W(\theta) = \sum_k A_{kk} P_k(\cos \theta) \quad (4.1)$$

onde:

k é par e $0 < k < \min(2I, 2L_1, 2L_2)$

$P_k(\cos \theta)$ polinômio de Legendre de ordem k

A_{kk} coeficientes de correlação gama-gama definidos por [58, 59]:

$$A_{kk} = A_k(\gamma_1) A_k(\gamma_2) \quad (4.2)$$

De uma maneira geral, dois coeficientes são necessários para descrever a função correlação angular gama-gama, e além disso, costuma-se normalizar em relação a A_{00} , obtendo-se:

$$W(\theta) = 1 + A_{22}P_2(\cos \theta) + A_{44}P_4(\cos \theta) \quad (4.3)$$

4.3. Correlação Angular Perturbada

Até aqui foi considerada a situação em que núcleos ao decaírem através de uma cascata gama, a direção do spin do nível intermediário não é alterada pela presença de campos externos. Há situações em que a presença de campos extra-nucleares, de origem elétrica ou magnética interagem com os momentos eletromagnéticos nucleares. O efeito dessa interação é observado nos casos em que a vida média do nível intermediário é suficientemente longa para que o núcleo possa sentir a presença do campo extranuclear ocasionando uma precessão do spin em torno deste campo.

A presença destas interações acarretará uma mudança na direção de emissão da segunda radiação alterando desta forma a correlação angular normal dos raios gama. A correlação angular é alterada uma vez que a interação provoca a mudança na população dos sub-estados magnéticos durante a permanência do núcleo no nível intermediário.

A mudança na população dos sub-estados magnéticos pode ser descrita através de um operador unitário $\Lambda(t)$ que descreve a evolução temporal dos vetores de estado $|m_a\rangle$, definido por:

$$\Lambda(t)|m_a\rangle = \sum_{m_b} \langle m_b|\Lambda(t)|m_a\rangle |m_b\rangle \quad (4.4)$$

Este operador satisfaz a equação de Schrödinger:

$$\frac{\partial}{\partial t}\Lambda(t) = \frac{-i}{\hbar}K\Lambda(t) \quad (4.5)$$

As perturbações causadas por campos extra-nucleares podem ser divididas em duas classes de acordo com o comportamento temporal dos campos:

1. **Interações estáticas** devidas ao acoplamento dos momentos nucleares com campos extra-nucleares estáticos, campos que são constantes durante

o tempo de existência do nível nuclear. É o caso dos campos magnéticos externos, gradientes eletrostáticos em cristais não cúbicos.

2. Interações dependentes do tempo causadas por campos variáveis no tempo, tais como, campos sentidos pelos núcleos num líquido.

Se a perturbação da correlação angular é causada pela interação do momento elétrico ou magnético nuclear com um campo externo estático, a solução da equação acima é dada por:

$$\Lambda(t) = \exp [-(i/\hbar)Kt] \quad (4.6)$$

por outro lado se as interações forem dependentes do tempo, a solução da equação 4.5 pode ser escrita como:

$$\Lambda(t) = \exp \left[-\left(\frac{i}{\hbar}\right) \int_0^t K(t') dt' \right] \quad (4.7)$$

Desta forma a função correlação angular pode ser escrita genericamente por:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = \sum_{m_f, m_i} \sum_{m_a, m_b} \sum_{m_{a'}, m_{b'}} \langle m_f | H_2 | m_b \rangle \langle m_b | \Lambda(t) | m_a \rangle \langle m_a | H_1 | m_i \rangle \\ \times \langle m_f | H_2 | m_{b'} \rangle^* \langle m_b | \Lambda(t) | m_{a'} \rangle^* \langle m_{a'} | H_1 | m_i \rangle^* \quad (4.8)$$

onde H_1 e H_2 representam as interações entre os núcleos e a radiação e m o número quântico magnético. Trocando os elementos de matriz $\langle m' | H_i | m \rangle$ e executando a somatória sobre m_i e m_f respectivamente, restringido a somatória somente para a direção de correlação, obtém-se a expressão geral para a correlação angular gama-gama perturbada[49]:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = \sum_{k_1, k_2, N_1, N_2} A_{k_1}(\gamma_1) A_{k_2}(\gamma_2) G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) [(2k_1 + 1)(2k_2 + 1)]^{-\frac{1}{2}} \\ \times Y_{k_1}^{N_1*}(\theta_1, \phi_1) Y_{k_2}^{N_2}(\theta_2, \phi_2) \quad (4.9)$$

onde os ângulos θ e ϕ se referem à direção de propagação da radiação em relação ao eixo de quantização z arbitrariamente escolhido. O termo $G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t)$ é o fator que descreve a influência da perturbação extranuclear sentida pelo núcleo no estado intermediário, definido por[49]:

$$G_{k_1 k_2}^{NN}(t) = \sum_{m_a, m_b} (-1)^{2I+m_a+m_b} [(2k_1+1)(2k_2+1)]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ m_{a'} & -m_a & N_1 \end{pmatrix} \\ \times \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ m_{b'} & -m_b & N_2 \end{pmatrix} \langle m_b | \Lambda(t) | m_a \rangle \langle m_{b'} | \Lambda(t) | m_{a'} \rangle^* \quad (4.10)$$

onde:

$$\begin{pmatrix} I & I & k \\ m' & -m & N \end{pmatrix} - \text{coeficientes 3-j de Wigner}$$

Considerando o caso em que a perturbação sentida pelo núcleo seja invariante a uma rotação, o fator de perturbação pode ser escrito como:

$$G_{kk}(t) = \frac{1}{2k+1} \sum_{N=-k}^k G_{kk}^{NN}(t) \quad (4.11)$$

e a função correlação angular perturbada pode ser escrita na sua forma mais simplificada e usual por:

$$W(\theta, t) = \sum_k G_{kk}(t) A_{kk} P_k(\cos \theta) \quad (4.12)$$

Portanto, podemos observar que a função correlação angular não tem a sua forma alterada pela perturbação, ela apenas adquire um termo que traz informações relativas à perturbação sentida pelo núcleo no nível intermediário.

4.3.1. Interação quadrupolar elétrica estática

Se imaginarmos um núcleo radioativo inserido dentro de uma rede cristalina, onde ocorra a interação do momento de quadrupolo elétrico Q do núcleo no estado intermediário com o Gradiente de Campo Elétrico (GCE), teremos a presença de perturbações quadrupolares estáticas.

A hamiltoniana que descreve a interação do gradiente de campo elétrico com o momento de quadrupolo elétrico nuclear é dada por[49]:

$$H_Q = \frac{4}{5} \pi T^{(2)} V^{(2)} = \frac{4}{5} \pi \sum_q (-1)^q T_q^{(2)} V_{-q}^{(2)} \quad (4.13)$$

onde $V^{(2)}$ é um operador tensorial do gradiente de campo elétrico clássico e $T_q^{(2)}$ é o operador tensorial de segunda ordem do momento de quadrupolo nuclear com as componentes:

$$T_q^{(2)} = \sum_p e_p r_p^2 Y_2^q(\theta_p, \phi_p) \quad (4.14)$$

onde e_p são cargas pontuais situadas nos pontos (r_p, θ_p, ϕ_p) com o núcleo na origem.

Se o campo eletrostático é causado por cargas pontuais e_c (íons na rede cristalina que não apresentam simetria cúbica) nas posições (r_c, θ_c, ϕ_c) em relação ao centro do núcleo, a componente do tensor de campo elétrico $V^{(2)}$ é dada por:

$$V_q^{(2)} = \sum_c \frac{e_c}{r_c^3} Y_2^q(\theta_c, \phi_c) \quad (4.15)$$

ou em termos das coordenadas cartesianas (x, y, z) de tal forma que os elementos de matriz não diagonais se anulam, temos:

$$V_0^{(2)} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} V_{zz}$$

$$V_{\pm 1}^{(2)} = 0$$

$$V_{\pm 2}^{(2)} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{6\pi}} (V_{xx} - V_{yy}) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{6\pi}} \eta V_{zz}$$

onde η é o parâmetro de assimetria do campo elétrico dado por:

$$\eta = \frac{V_{yy} - V_{xx}}{V_{zz}} \quad (4.16)$$

Essa escolha de eixos é feita de tal forma que $|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$. A escolha permite valores de η somente para $0 \leq \eta \leq 1$. Assim, os elementos de matriz da diagonal principal devem obedecer à equação de Poisson:

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad (4.17)$$

Desta forma, as componentes do tensor de gradiente de campo elétrico $V^{(2)}$ são determinadas pelos parâmetros: η e V_{zz} . Se o campo elétrico for axialmente

simétrico, em relação ao eixo de quantização z , o parâmetro η se anula e a componente do tensor $V^{(2)}$ será dada por V_{zz} . Assim, a hamiltoniana que descreve a interação pode ser escrita como:

$$H_Q = \sqrt{\frac{1}{5}} \pi T_0^{(2)} V_{zz} \quad (4.18)$$

Os elementos de matriz da interação quadrupolar podem ser escritos na representação m por:

$$\langle Im | H_Q | Im' \rangle = E_m = \frac{3m^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} eQV_{zz} \quad (4.19)$$

e as diferenças de energia $\Delta E = E_m - E_{m'} = \frac{3eQV_{zz}}{4I(2I-1)} |m^2 - m'^2|$.

A menor frequência de precessão do spin é:

$$\omega_0 = \frac{3eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} \quad \text{para } I \text{ inteiro e} \quad (4.20)$$

$$\omega_0 = \frac{6eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} \quad \text{para } I \text{ semi-inteiro} \quad (4.21)$$

onde que as outras frequências são múltiplas de ω_0 .

Assim, é conveniente introduzir a frequência quadrupolar ω_Q pela definição:

$$\omega_Q = -\frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} \quad (4.22)$$

A interação quadrupolar separa o nível intermediário em subníveis duplamente degenerados, cuja energia depende do parâmetro de assimetria η . Na situação onde $\eta = 0$ os autovalores de energia E_m são dados diretamente pelo hamiltoniano H_Q . A interação não produz nenhuma rotação no padrão de correlação angular, mas introduz uma atenuação. Essa atenuação é descrita pelo fator de perturbação do por:

$$G_{k_1 k_2}^{NN}(t) = \sum_n S_{NN}^{k_1 k_2} \cos n\omega_0 t \quad (4.23)$$

de o índice da somatória assume valores inteiros e positivos, e os coeficientes $S_{NN}^{k_1 k_2}$ são definidos por:

$$S_{NN}^{k_1 k_2} = \sum_{m, m'} \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ m' & -m & N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ m' & -m & N \end{pmatrix} [(2k_1 + 1)(2k_2 + 1)]^{\frac{1}{2}} \quad (4.24)$$

onde que a somatória inclui somente os termos m e m' que satisfazem à condição $|n^2 - m'^2| = n$ para I inteiro, e $2|m^2 - m'^2| = n$ para I semi-inteiro. Os valores numéricos dos coeficientes $S_{NN}^{k_1 k_2}$ estão tabelados na referência [46].

Se, consideramos um núcleo com spin $5/2$ do nível intermediário, a interação quadrupolar separa este nível em três subníveis, cujas energias dependem do parâmetro η e podem ser escritas como:

$$E_{\pm 5/2} = 2\alpha\hbar\omega_Q \cos \frac{1}{3} \arccos \beta \quad (4.25)$$

$$E_{\pm 3/2} = -2\alpha\hbar\omega_Q \cos \frac{1}{3} (\pi + \arccos \beta) \quad (4.26)$$

$$E_{\pm 1/2} = -2\alpha\hbar\omega_Q \cos \frac{1}{3} (\pi - \arccos \beta) \quad (4.27)$$

onde: $\alpha = \left(\frac{28}{3}(3 + \eta^2)\right)^{1/2}$, $\beta = \frac{80(1-\eta^2)}{\alpha^3}$.

As frequências de transição entre os três subníveis para uma amostra policristalina podem ser obtidas por meio da função correlação angular $W(\theta)$, como:

$$W(\theta, t) = \sum_k A_{kk} G_{kk}(t) P_k(\cos \theta)$$

onde o fator de atenuação $G_{kk}(t)$ para um sistema que apresenta interações quadrupolares com gradiente de campo elétrico axialmente simétrico é dado por:

$$G_{kk}(t) = \sum_{m, m'} \begin{pmatrix} I & I & k \\ m' & -m & p \end{pmatrix}^2 \exp[-3i(m^2 - m'^2)\omega_Q t] \quad (4.28)$$

onde ω_Q é a frequência quadrupolar. A expressão acima pode ser escrita de uma maneira mais conveniente como:

$$G_{kk}(t) = \sum_n S_{kn} \cos(n\omega_Q t) \quad (4.29)$$

com:

$$S_{kn} = \sum'_{m,m'} \begin{pmatrix} I & I & k \\ m' & -m & -m' + m \end{pmatrix}^2 \quad (4.30)$$

Para o caso considerado de $I = \frac{5}{2}$, o fator atenuação G_{kk} pode ser reescrito explicitamente por:

$$G_{kk}(t) = S_{k0} + S_{k1} \cos \omega_1 t + S_{k2} \cos \omega_2 t + S_{k3} \cos \omega_3 t \quad (4.31)$$

onde os coeficientes S_{kn} são funções de η e estão tabelados na referência [46].

Da última expressão, é possível obter: o valor de ω_1 , que é a frequência de transição de menor energia, e o parâmetro de assimetria (η) do gradiente de campo elétrico. A partir destes valores é possível obter a frequência angular elétrica (ω_0) como função de ω_1 e η . Para o caso em que $\eta=0$ temos $\omega_1 = \omega_0$, então a frequência de quadrupolo ω_Q para spin semi-inteiro é dada pela relação:

$$\omega_Q = \frac{\omega_0}{6} \quad (4.32)$$

Para o caso em que $\eta \neq 0$ temos:

$$E_{\pm 3/2} - E_{\pm 1/2} = \hbar \omega_1 = 4\alpha \hbar \omega_Q \text{sen} \frac{\pi}{3} \text{sen} \frac{1}{3} \arccos \beta \quad (4.33)$$

onde $\omega_1 = \sqrt{112} \omega_Q \sqrt{3 + \eta^2} \text{sen} \frac{1}{3} \arccos \beta$ ou $\omega_Q = \frac{\omega_1}{\sqrt{112}} \frac{1}{\sqrt{3 + \eta^2}} (\text{sen} \frac{1}{3} \arccos \beta)^{-1}$ de onde concluímos que:

$$\omega_0 = 6\omega_Q = 6 \frac{\omega_1}{\sqrt{112}} \frac{1}{\sqrt{3 + \eta^2}} (\text{sen} \frac{1}{3} \arccos \beta)^{-1} \quad (4.34)$$

Com a determinação experimental de ω_Q , obtém-se o valor do produto QV_{zz} . E, do conhecimento prévio de Q calcula-se o valor de V_{zz} , que juntamente com o valor de η , determina-se o valor do tensor gradiente de campo elétrico.

4.3.2. Interações magnéticas estáticas

Agora vamos considerar que o núcleo radioativo esteja inserido dentro de uma matriz ferromagnética. A hamiltoniana que descreve a interação do momento de dipolo magnético nuclear μ com o campo \vec{H} aplicado na direção do eixo z é:

$$H_B = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\mu_z H \quad (4.35)$$

onde $\vec{\mu} = g\vec{I}$ é o operador momento de dipolo magnético. Os elementos de matriz de H na representação m são:

$$\langle Im|H|Im' \rangle = -H \langle Im|\mu_z|Im' \rangle \quad (4.36)$$

considerando que a interação de H seja diagonal, os autovalores de energia do elemento de matriz são dados por:

$$E_m = \langle Im|K|Im \rangle = -B \frac{m}{[(2I+1)(I+1)I]^{\frac{1}{2}}} (I\|\mu\|I) \quad (4.37)$$

Pela definição convencional do momento de dipolo magnético:

$$\mu = (II|\mu_z|II) = \frac{I}{[(2I+1)(I+1)I]^{\frac{1}{2}}} (I\|\mu\|I) \quad (4.38)$$

obtem-se os autovalores de energia dados por:

$$E_m = -\frac{H\mu m}{I} \quad (4.39)$$

A partir destes valores de energia, é possível definir a frequência de Larmor ω_L , que é a frequência com que o spin no nível intermediário precessiona em torno do campo), como:

$$\omega_L = \frac{E_{m+1} - E_m}{\hbar} = -\frac{H\mu}{\hbar I} = -g\mu_N \frac{H}{\hbar} \quad (4.40)$$

onde g é o fator giromagnético do estado intermediário e μ_N é o magneton nuclear ($\mu_N = 5,05 \times 10^{-24}$ erg/gauss).

Assim, determinando experimentalmente a frequência ω_L e usando a equação acima, é possível relacioná-la com o campo magnético \vec{H} e com momento magnético μ . Se pelo menos uma das duas grandezas já for conhecida, é possível determinar a outra.

Considerando o caso em que uma amostra ferromagnética policristalina, com os seus domínios magnéticos orientados aleatoriamente, a função correlação angular será dada pela equação 4.12:

$$W(\theta, t) = \sum_k A_{kk} G_{kk}(t) P_k(\cos \theta)$$

onde o fator de perturbação $G_{kk}(t)$ pode ser escrito como:

$$G_{kk}(t) = \frac{1}{2k+1} \left[1 + 2 \sum_{N=1}^k \cos N\omega_L t \right] \quad (4.41)$$

Assim, determinando experimentalmente os coeficientes $A_{22}(t) = A_{22}G_{22}(t)$, e para tal, consideramos o caso em que $A_{44}G_{44}(t) \ll A_{22}G_{22}(t)$, pode-se determinar o valor da frequência ω_L , a partir destes coeficientes, uma vez que o período da curva de $A_{22}G_{22}(t)$ é $T = \frac{2\pi}{\omega_L}$. A curva teórica de $A_{22}G_{22}(t)$ está representada na figura 4.3.

A partir da determinação da frequência de Larmor ω_L , e considerando que o núcleo de prova utilizado tem o valor do fator giromagnético conhecido, pela equação 4.40 determina-se facilmente o valor do CHM.

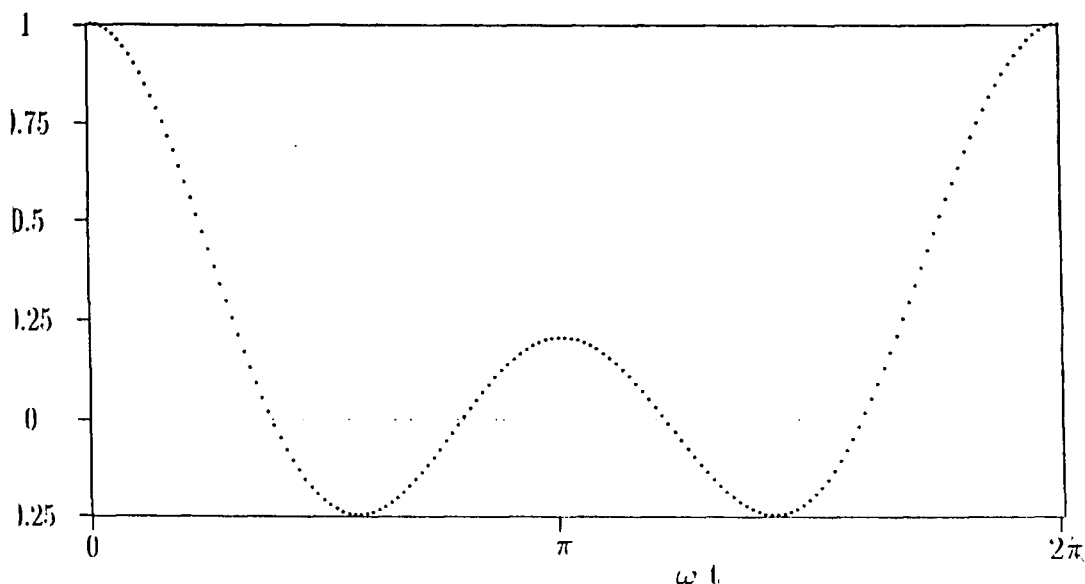


Figura 4.3: Representação da curva teórica de $A_{22}G_{22}(t)$

Para o caso em que se aplica um campo magnético externo sobre a amostra policristalina, com intensidade suficiente para promover o alinhamento dos domínios magnéticos em relação a este campo, e que o mesmo seja aplicado no plano perpendicular de detecção dos raios gama, a função correlação angular perturbada passa a ser escrita da seguinte forma:

$$W(\theta, t, \pm B) = 1 + \sum_{n=2}^{k=\text{máx}} b_n \cos [n(\theta \mp \omega_L t)] \quad (1.12)$$

onde θ é o ângulo formado entre os eixos dos detectores. Para $k_{\text{máx}} = 4$ os coeficientes b_n são dados por:

$$b_2 = \frac{\frac{3}{4}A_{22} + \frac{5}{16}A_{44}}{1 + \frac{1}{4}A_{22} + \frac{9}{64}A_{44}} \quad (4.43)$$

$$b_4 = \frac{\frac{35}{64}A_{44}}{1 + \frac{1}{4}A_{22} + \frac{9}{64}A_{44}} \quad (4.44)$$

Através da equação 4.42 pode-se definir a razão $R(t)$ da taxa de contagem, envolvendo coincidências entre duas radiações gama emitidas em cascata em um ângulo fixo θ quando o campo é aplicado na direção $(+\vec{B})$ e $(-\vec{B})$:

$$R(t, \theta, \pm\vec{B}) = 2 \cdot \left[\frac{W(\theta, t, +\vec{B}) - W(\theta, t, -\vec{B})}{W(\theta, t, +\vec{B}) + W(\theta, t, -\vec{B})} \right] \quad (4.45)$$

Para o caso em que $\theta = 135^\circ$ e $A_{22} \gg A_{44}$ a razão $R(t)$ pode ser expressa por:

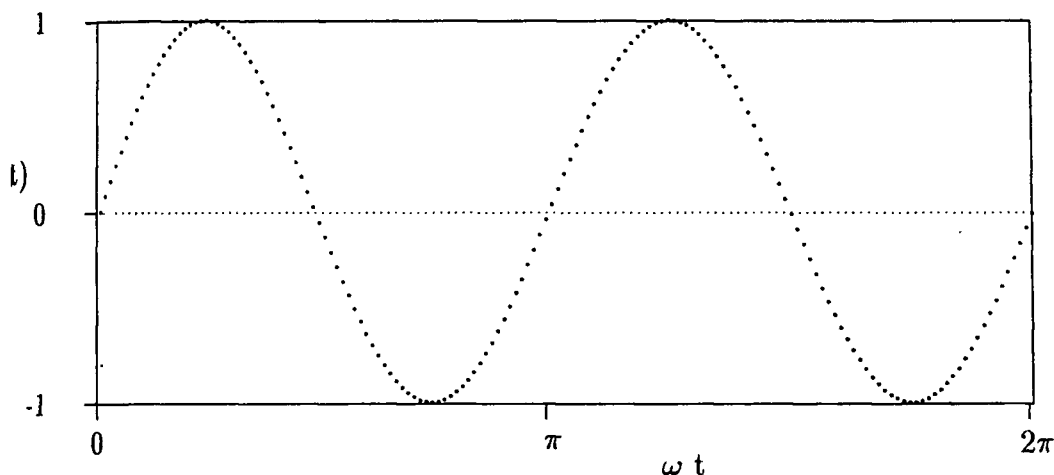
$$R(t, 135^\circ) = -2b_2 \text{sen}(2\omega_L t) \quad (4.46)$$

Para esta situação o período da curva é dado por $T = \frac{\pi}{\omega_L}$. O valor deste período é a metade do período da curva obtida nas medidas feitas sem a polarização da amostra. Isto é observado porque devido ao alinhamento dos spins, o padrão de correlação angular se repete ao atingir 180° . No caso em que não ocorre polarização, não existe um único domínio magnético, e para que o padrão da correlação angular se repita, é necessário que ocorra uma precessão de 360° no sistema. A curva teórica da função $R(t)$ está representada na figura 4.4.

Através de medida com a amostra polarizada com um campo magnético externo, além de conhecer a magnitude do CHM é possível determinar o seu sinal. A função $R(t)$ envolve um seno e, portanto, ao tomarmos o $\lim_{t \rightarrow 0} \text{sen}(2\omega_L t)$, a função $R(t)$ pode ser aproximada para:

$$R(135^\circ, t) = -4b_2\omega_L t \quad (4.47)$$

Nesta situação, se $R(t)$ e b_2 tiverem sinal contrário, a frequência de Larmor ω_L deverá ser positiva, e para fator-g positivo o produto $g.B$ será negativo. Agora, se $R(t)$ e b_2 tiverem o mesmo sinal, ω_L terá um sinal negativo e o produto $g.B$ será positivo. Desta forma, determina-se o sinal do CHM.

Figura 4.4: Representação da curva teórica de $R(t)$

4.4. Comparação com outras técnicas para medir CHM

Existem diversas técnicas experimentais que permitem estudar os efeitos das interações hiperfinas sobre um núcleo, e através destas interações, estudar o ambiente onde este núcleo está imerso.

Entre as várias técnicas, a técnica de Ressonância Magnética Nuclear (NMR) e a Ressonância de Quadrupolo Nuclear (NQR), baseiam-se na absorção ressonante de radio-frequência. Uma outra técnica muito utilizada, é o efeito Mössbauer (EM), baseado na absorção ressonante de radiação gama. E, finalmente a Correlação Angular Gama-Gama Perturbada (PAC), que está fundamentada na dependência angular entre dois raios gama emitidos por um núcleo em cascata.

A espectroscopia de NMR está relacionada com as transições induzidas pelas radiofrequências (rf) entre estados quânticos de energia de núcleos orientados em um campo magnético. Um núcleo que possui spin e momento magnético, quando colocado em um intenso campo magnético H , sofre uma precessão em torno do campo externo, alinhando-se em relação ao campo. O spin nuclear fica alinhado obliquamente em relação ao campo, sofrendo uma rotação com frequência angular ω em torno do campo. Um aumento na intensidade de H , faz com que os spins precessionem mais rápido. Aplicando-se um campo perpendicular de rf, com intensidade muito menor que H , o spin pode sofrer uma transição para um

nível energético superior. Quando a frequência de rotação deste segundo campo atinge o valor ω , os núcleos absorvem a energia e passam para um nível energético superior. A variação de energia entre os dois níveis é $\Delta U = \hbar\omega$. A energia de interação do núcleo como o campo magnético é: $U = g\hbar H$, assim a frequência de precessão do spin em um campo magnético vale $\omega = gH$, onde g é o fator giromagnético.

O CHM é medido a partir da determinação experimental de ω , desde que se tenha o conhecimento de g . A NMR apresenta a desvantagem de ser utilizada somente para níveis nucleares estáveis, o que limita a sua utilização, além de apresentar sérias dificuldades quando aplicada a metais devido à atenuação do sinal de radiofrequência.

O efeito Mössbauer está baseado na absorção ressonante de radiação gama. O fenômeno da emissão de um fóton através de uma transição de um nível de energia superior para um nível de energia inferior é bem conhecido, porém o processo inverso de transição também pode ocorrer. Neste caso, um fóton é absorvido e ocorre uma transição para o nível superior de energia. Este processo é chamado de absorção ressonante e para ocorrência, o fóton deve ter exatamente a mesma energia do nível da transição.

A absorção ressonante pode ser observada experimentalmente estudando a passagem da radiação ressonante através de uma substância (absorvedor). Quando o núcleo emissor e absorvedor faz parte de uma rede cristalina, a energia do raio gama emitido não sofre perda pelo processo de recuo do núcleo, e o mesmo pode ser absorvido por outro núcleo no seu estado normal ressonante. Qualquer processo que provoca mudança na energia do estado nuclear do emissor ou absorvedor destrói a condição de ressonância. Como o processo de ressonância é extremamente sensível a esta alteração energética, podemos utilizá-lo para medir pequenas diferenças de energia entre emissor e absorvedor. Assim o efeito Mössbauer pode ser utilizado para estudo de interações hiperfinas eletromagnéticas.

O EM é utilizado para o estudo de interações hiperfinas em metais e não metais. Para a utilização da técnica, o núcleo de prova tem que ter uma vida média no nível intermediário entre 10^{-5} e 10^{-12} ns.

O EM apresenta uma vantagem em situações complexas onde existem interações elétricas e magnéticas combinadas, pois os dois efeitos podem ser

separados. Por outro lado, o EM apresenta algumas desvantagens:

- a-) O número de isótopos disponíveis é limitado; b-) a radiação gama incidente tem que ter no máximo 150 keV, pois a secção de choque de absorção diminui rapidamente com o aumento da energia da radiação incidente sobre a amostra e ainda a condição do núcleo sem recuo; c-) para alta temperatura, ocorre um alargamento de linhas e diminuição do efeito de absorção ressonante.

A utilização da técnica de correlação angular perturbada apresenta a vantagem de utilizar um número muito reduzido de átomos de prova incorporados na matriz. Essa condição é um fato essencial, pois leva a uma menor distorção da rede cristalina, não introduzindo defeitos localizados. Um outro fato a ser ressaltado é a utilização da técnica de CAP na faixa de energia de até MeV. Porém, a CAP apresenta também desvantagens:

- a-) o número de isótopos radioativos é limitado; b-) o núcleo radioativo de prova deve ter afinidade química com a matriz; c-) o tempo de resolução do sistema eletrônico τ_s tem um valor finito, assim a frequência observada não pode ser menor do que $1/\tau_s$.

Capítulo 5

Arranjo e Procedimento Experimental

5.1. Introdução

O uso da técnica de correlação angular gama-gama perturbada no estudo das interações hiperfinas em ligas metálicas, necessita que um núcleo radioativo seja incorporado à amostra. O átomo deste núcleo, deve apresentar propriedades químicas semelhantes a um dos constituintes da liga, para que este núcleo de prova entre no sítio onde estamos interessados em medir as interações. Assim, a radiação emitida pelo núcleo, traz informações relativas ao ambiente ao qual esta imerso.

Contudo antes de ser feita a incorporação do núcleo de prova, é necessário definir um procedimento experimental para preparar a liga metálica. Esta etapa tem a finalidade de caracterizar cristalograficamente a liga. A caracterização em geral é feita por difração de raio-X. Assim, quando a amostra estiver devidamente caracterizada e um procedimento experimental definido, é feita a substituição, de $\approx 0,1\%$ de átomos de um determinado sítio da liga pelo elemento radioativo onde se deseja estudar as interações hiperfinas.

Com o término da fase de preparo da amostra, é possível iniciar a coleta de dados que possibilitará tirar as informações relativas às interações hiperfinas sentidas pelo núcleo de prova. Sendo assim, este capítulo irá tratar do procedimento experimental de preparo das ligas, a medida das amostras no espectrômetro de correlação angular gama-gama perturbada e, finalmente, o tratamento matemático destes dados experimentais.

5.2. Preparo das amostras

O preparo das amostras é uma das fases de maior importância do trabalho. Para preparar as ligas de Heusler, não existe um procedimento experimental geral, ou seja, para cada liga, é necessário desenvolver empiricamente uma metodologia de preparo.

Esta etapa consiste em obter amostras, que serão estudadas, na estequiometria e estrutura correta. Como as ligas de Heusler apresentam uma estrutura cristalina muito bem definida (cúbica), se houver imperfeições na estrutura cristalina, causadas por algum desarranjo estrutural, formação de compostos binários, ou ainda a presença de defeitos, podem surgir interações quadrupolares elétricas. A presença destas interações pode atrapalhar a análise das interações magnéticas se as frequências destas interações forem próximas.

As amostras das ligas estudadas foram preparadas com $\approx 0,5$ g de massa com componentes metálicos a 99,99% de pureza em proporções estequiométricas. Após a pesagem os componentes metálicos eram colocados no cadinho do forno de arco e fundidos em atmosfera de argônio. Após a fusão no forno de arco, as amostras passam por diferentes tratamentos térmicos:

- **Homogenização:** Aquecimento a uma temperatura previamente escolhida por um período de tempo definido, seguido de resfriamento lento.
- **“Quenching”:** Aquecimento a uma temperatura por um período de tempo previamente definido, seguido de resfriamento rápido em água fria.
- **“Annealing”:** Aquecimento a uma temperatura fixa por um período de tempo seguido de resfriamento lento.

Para realizar estes tratamentos térmicos, o laboratório dispõe:

- Fornos de resistência:** Forno de resistência que permite aquecimento até 1100 °C com controle de temperatura. O controle do aquecimento é feito por uma fonte de corrente estável e a medida da temperatura é feita pelo termopar.
- Sistemas de alto vácuo:** O sistema é formado por um conjunto de bomba mecânica e bomba difusora. O sistema apresenta acoplamentos que

permitem fazer a evacuação de tubos de sílica dentro dos quais as amostras são colocadas para tratamento térmico e, permitem também a injeção de gás inerte após a evacuação.

A técnica de correlação angular perturbada necessita de um núcleo radioativo como ponta de prova. Antes do preparo da liga, com a ponta de prova, e devido à falta de informações no preparo das ligas de Heusler, foram preparadas e analisadas por raio-X diversas amostras. Esta análise é feita para verificar se a liga preparada está na estrutura $L2_1$. O procedimento experimental de preparo é descrito a seguir:

1. Liga Co_2TaAl :

- pesagem dos componentes em pedaços na proporção estequiométrica.
- fusão destes pedaços em forno de arco em atmosfera de argônio após limpeza à vácuo.
- homogeneização a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 64 horas, em argônio, seguido de resfriamento rápido.
- trituração da amostra.

2. Liga Co_2CrAl :

- pesagem dos componentes em pedaços na proporção estequiométrica.
- fusão destes pedaços em forno de arco em atmosfera de argônio após limpeza a vácuo.
- não foi feito nenhum tratamento térmico após fusão.
- trituração da amostra.

3. liga de $\text{Co}_2\text{Ti}_x\text{Nb}_{1-x}\text{Al}$:

- pesagem dos componentes em pedaços na proporção estequiométrica.
- fusão destes pedaços em forno de arco em atmosfera de argônio após limpeza a vácuo.
- não foi feito nenhum tratamento térmico após fusão.
- trituração da amostra.

4. liga de $\text{Co}_2\text{Ti}_x\text{V}_{1-x}(\text{Al},\text{Sn})$:

- pesagem dos componentes em pedaços na proporção estequiométrica.
- fusão destes pedaços em forno de arco em atmosfera de argônio após limpeza a vácuo.
- “annealing” a 800 °C em argônio por 24 horas seguido de resfriamento lento somente para as ligas contendo Sn.
- trituração da amostra.

5. liga de $\text{Co}_2\text{V}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$:

- pesagem dos componentes em pedaços na proporção estequiométrica.
- fusão destes pedaços em forno de arco em atmosfera de argônio após limpeza a vácuo.
- não foi feito nenhum tratamento térmico após fusão.
- trituração da amostra.

6. liga de Co_2CrGa :

Foram preparadas diversas amostras desta liga. Os tratamentos térmicos empregados foram os mais diversos, como por exemplo: “annealing” a 800 °C por duas semanas, seguido de resfriamento lento; homogenização a 900 °C por 72 horas, seguido de resfriamento rápido. Esses e outros tratamentos térmicos não mostraram serem eficientes. Foi feita também a tentativa de fundir os elementos separadamente com a ponta de prova. Primeiro foi feita uma liga binária na estequiometria CoCr com a ponta de prova. Em seguida, foi adicionado Co para ter a estequiometria Co_2Cr e por último acrescentava-se o Ga. Este procedimento também não trouxe um resultado satisfatório.

5.2.1. Caracterização da estrutura de Heusler pela técnica de difração de raios x

Para determinar a estrutura cristalina das ligas de Heusler, foi utilizada a técnica de difração de raios x. O parâmetro de rede está relacionado com o comprimento

e onda do raio-X incidente sobre a amostra por:

$$\text{sen}^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2 + l^2) \quad (5.1)$$

nde θ é o ângulo difratado, λ comprimento de onda da radiação X incidente, (hkl) índices de Miller e a parâmetro de rede.

Assim pela análise dos difratogramas, os ângulos θ de difração são conhecidos, do conhecimento prévio de λ torna-se possível indexar aos índices de Miller (hkl) , correspondente pico ao ângulo θ de difração. Usando a equação 5.1 determina-se o parâmetro de rede.

Para sistemas com simetria cristalina cúbica, que é o caso das ligas de Heusler, a indexação dos picos junto aos índices de Miller (hkl) é bastante facilitada pois são possíveis todas combinações de (hkl) pares ou ímpares. A figura 5.1 mostra o difratograma obtido para a liga de $\text{Co}_2\text{Ti}_{0,4}\text{Nb}_{0,6}\text{Al}$ com os picos associados aos respectivos índices de Miller.

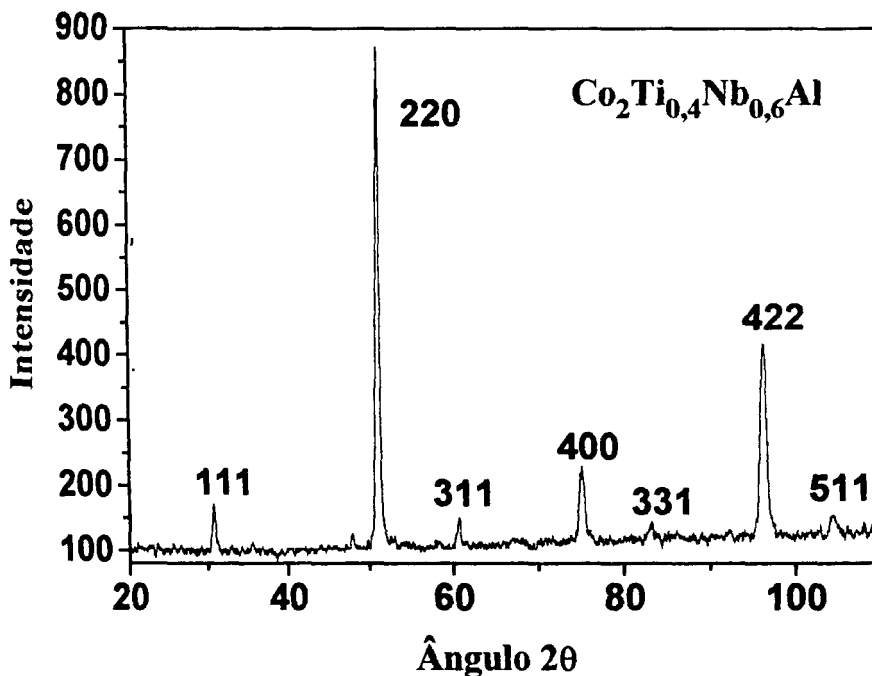


Figura 5.1: Difratograma para a liga $\text{Co}_2\text{Ti}_{0,4}\text{Nb}_{0,6}\text{Al}$

O parâmetro de rede para cada liga estudada, foi obtido a partir do ajuste de

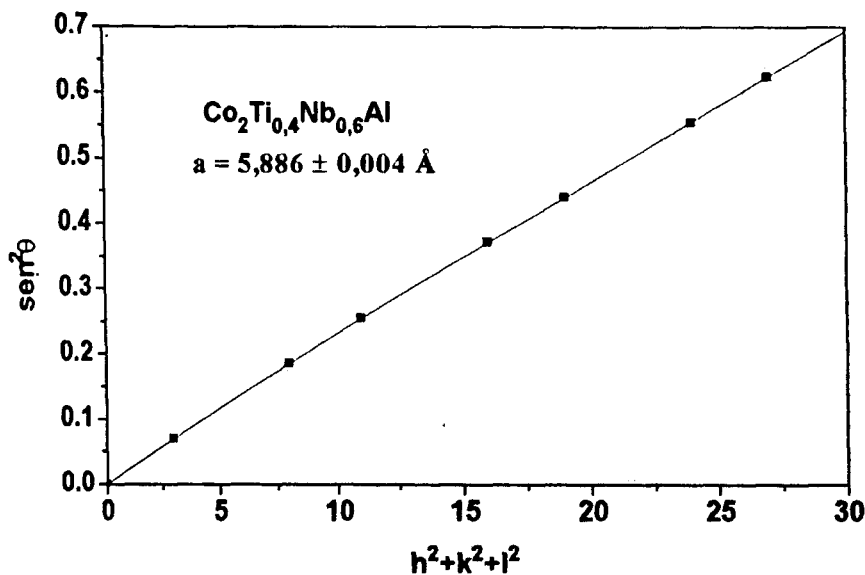


Figura 5.2: Retas de indexação para a liga Co₂Ti_{0,4}Nb_{0,6}Al

na reta sobre os pontos da curva de $\sin^2\theta \times (h^2 + k^2 + l^2)$. A reta ajustada fornece o valor do coeficiente angular, e a partir deste, determina-se o parâmetro de rede, uma vez que o comprimento de onda da radiação incidente é conhecido. Para as ligas estudadas, foi utilizado um tubo raio-X de Cu, cujo comprimento de onda da radiação incidente sobre a amostra é: $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ [61].

A figura 5.2 mostra a curva de indexação de planos da liga Co₂Ti_{0,4}Nb_{0,6}Al. A tabela 5.1 mostra os resultados dos parâmetros de rede para cada liga comparados com os valores da literatura. Os resultados mostram que as ligas confeccionadas estão na estrutura correta.

2.2. O núcleo de prova

A técnica de correlação angular perturbada exige um núcleo radioativo como ponto de prova. Neste trabalho foram realizadas medidas de CHM no sítio ocupado pelos elementos Y. Os elementos pertencentes a este sítio são metais de transição do grupo VB, VB e VIB da tabela periódica. Assim o núcleo de prova que apresenta características necessárias para a aplicação da técnica, no presente caso, foi escolhido o ¹⁸¹Hf. O ¹⁸¹Hf radioativo é produzido no reator IEA-R1 pela irradiação de háfio metálico com nêutrons térmicos através da reação: ¹⁸⁰Hf(n,γ)¹⁸¹Hf.

O ¹⁸¹Hf (T_{1/2} = 42,5 dias) é um emissor β⁻ que decai para estados excitados do ¹⁸¹Ta. O ¹⁸¹Ta decai para o nível fundamental emitindo dois fótons em cascata

Tabela 5.1: Valores dos parâmetros de rede para cada liga.

| Liga | Parâmetro de rede (Å) | |
|--|-----------------------|---------------------|
| | este trabalho | valor da literatura |
| Co ₂ TaAl | 5,931 ± 0,001 | 5,930 [†] |
| Co ₂ CrAl | - | 5,887 [†] |
| Co ₂ CrGa | - | 5,805 [†] |
| Co ₂ Ti _{0,2} Nb _{0,8} Al | 5,938 ± 0,003 | — |
| Co ₂ Ti _{0,4} Nb _{0,6} Al | 5,886 ± 0,004 | — |
| Co ₂ Ti _{0,6} Nb _{0,4} Al | 5,869 ± 0,002 | — |
| Co ₂ Ti _{0,8} Nb _{0,2} Al | 5,872 ± 0,002 | — |
| Co ₂ Ti _{0,2} V _{0,8} Al | 5,784 ± 0,004 | — |
| Co ₂ Ti _{0,4} V _{0,6} Al | 5,787 ± 0,003 | — |
| Co ₂ Ti _{0,6} V _{0,4} Al | 5,755 ± 0,006 | — |
| Co ₂ Ti _{0,8} V _{0,2} Al | 5,817 ± 0,004 | — |
| Co ₂ Ti _{0,2} V _{0,8} Sn | 5,963 ± 0,005 | 6,014* |
| Co ₂ Ti _{0,4} V _{0,6} Sn | 5,988 ± 0,004 | 6,034* |
| Co ₂ Ti _{0,6} V _{0,8} Sn | 6,014 ± 0,005 | 6,040* |
| Co ₂ Ti _{0,8} V _{0,2} Sn | 6,026 ± 0,004 | 6,051* |
| Co ₂ V _{0,2} Cr _{0,8} Al | 5,731 ± 0,005 | — |
| Co ₂ V _{0,4} Cr _{0,6} Al | 5,750 ± 0,002 | — |
| Co ₂ V _{0,6} Cr _{0,4} Al | 5,748 ± 0,004 | — |
| Co ₂ V _{0,8} Cr _{0,8} Al | 5,753 ± 0,003 | — |

referências: *[11]; † [60]

3-482 keV). Esta cascata gama apresenta todos os parâmetros nucleares muito conhecidos e tem o nível intermediário com meia vida de 10,8 ns. O esquema simplificado de decaimento $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$ com os principais parâmetros nucleares mostrado na figura 5.3. O esquema completo pode ser encontrado na referência [63].

Para esta cascata gama os coeficientes de correlação angular gama-gama não turbada são bem conhecidos, e apresentam os seguintes valores [63, 64]:

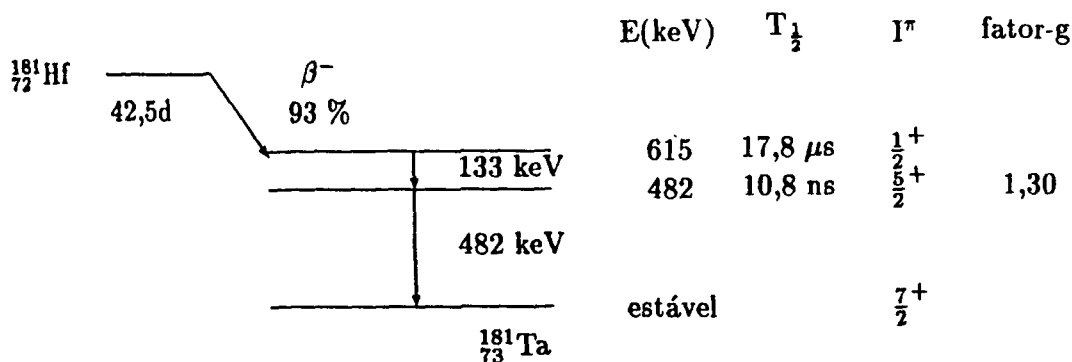


Figura 5.3: Esquema simplificado de decaimento do ^{181}Hf

$$A_{22} = -0,282 \pm 0,006$$

$$A_{44} = -0,065 \pm 0,003$$

As amostras de ligas de Heusler foram preparadas e confeccionadas, seguindo os procedimentos experimentais estabelecidos, porém com a substituição de cerca de 0,1% dos átomos do elemento Y por átomos de ^{181}Hf radioativo. Essa quantidade de háfnio introduzida na liga é considerada como uma impureza, porém, ela é eficiente para realizar a medida de PAC (alta atividade específica) e ao mesmo tempo não provoca desarranjo na estrutura cristalina da liga.

5.3. Medidas de correlação angular gama-gama perturbada

medidas de correlação angular perturbada foram realizadas em duas etapas: fase paramagnética e fase ferromagnética. Foi utilizado um espectrômetro eletrônico de correlação angular, desenvolvido e construído no IPEN. O núcleo radioativo utilizado, mencionado anteriormente, foi o ^{181}Hf que popula estados excitados do ^{181}Ta . A cascata gama utilizada foi a 133-482 keV.

As medidas efetuadas na fase paramagnética possibilitam verificar a presença ou não de interações quadrupolares. As ligas que tem temperatura de Curie

ima da temperatura ambiente, foram medidas com o auxílio de um forno, denominado "dedo quente". As medidas na fase ferromagnética permitem obter a magnitude do campo hiperfino magnético e a determinação do sinal. Essas medidas foram realizadas na temperatura do nitrogênio líquido (77 K) para determinar a magnitude do campo hiperfino magnético. A tabela 5.2 mostra as propriedades magnéticas das ligas de Heusler deste trabalho. A seguir será descrito o espectrômetro de correlação angular e os acessórios que são utilizados durante a tomada de dados experimentais.

Tabela 5.2: Propriedades das ligas de Heusler deste trabalho.

| liga | T_c (K) | a (Å) | μ_{Co} (μ_B) |
|--------------------------|-----------|-------------------|------------------------|
| Co_2TaAl | 260● | $5,931 \pm 0,001$ | 0,75● |
| Co_2CrAl | 334● | 5,887● | 0,78● |
| Co_2CrGa | 222● | 5,805● | 1,18● |
| $Co_2Ti_{0,2}Nb_{0,8}Al$ | - | $5,938 \pm 0,003$ | - |
| $Co_2Ti_{0,4}Nb_{0,6}Al$ | - | $5,886 \pm 0,004$ | - |
| $Co_2Ti_{0,6}Nb_{0,4}Al$ | - | $5,869 \pm 0,002$ | - |
| $Co_2Ti_{0,8}Nb_{0,2}Al$ | - | $5,872 \pm 0,002$ | - |
| $Co_2Ti_{0,2}V_{0,8}Al$ | - | $5,784 \pm 0,004$ | - |
| $Co_2Ti_{0,4}V_{0,6}Al$ | - | $5,787 \pm 0,003$ | - |
| $Co_2Ti_{0,6}V_{0,4}Al$ | - | $5,755 \pm 0,006$ | - |
| $Co_2Ti_{0,8}V_{0,2}Al$ | - | $5,817 \pm 0,004$ | - |
| $Co_2Ti_{0,2}V_{0,8}Sn$ | - | $5,963 \pm 0,005$ | 0,88* |
| $Co_2Ti_{0,4}V_{0,6}Sn$ | - | $5,988 \pm 0,004$ | 0,91* |
| $Co_2Ti_{0,6}V_{0,8}Sn$ | - | $6,014 \pm 0,005$ | 1,07* |
| $Co_2Ti_{0,8}V_{0,2}Sn$ | - | $6,026 \pm 0,004$ | 0,98* |
| $Co_2V_{0,2}Cr_{0,8}Al$ | 320† | $5,731 \pm 0,005$ | 0,90† |
| $Co_2V_{0,4}Cr_{0,6}Al$ | 345† | $5,750 \pm 0,002$ | 0,95† |
| $Co_2V_{0,6}Cr_{0,4}Al$ | 335† | $5,748 \pm 0,004$ | 0,90† |
| $Co_2V_{0,8}Cr_{0,8}Al$ | 315† | $5,753 \pm 0,003$ | 0,81† |

ref.: * [11]; † [12]; ● [60]

5.2.4. O espectrômetro de correlação angular

O espectrômetro de correlação angular automático é formado por uma mesa circular de aço. Sobre esta mesa fica apoiado um detector, que permanece fixo (detector 1). O outro detector (detector 2) fica fixo sobre uma plataforma de aço, colocada sobre a mesa. A plataforma é presa no centro da mesa por um pino central, podendo girar em torno deste pino e ocupar diversas posições angulares em relação ao detector fixo. O pino que fixa a plataforma apresenta um orifício e por este orifício fixa-se uma haste metálica que gira a uma velocidade de 2 rpm. Nas medidas efetuadas à temperatura ambiente, a amostra é colocada em um porta amostra de lucite, que possui um encaixe na sua base para fixar na haste metálica. A figura 5.4 mostra o esquema da parte mecânica do espectrômetro de correlação angular.

Os detectores utilizados são cristais cintiladores de BaF_2 com dimensões $2'' \times 2''$, acoplados a fotomultiplicadoras Philips XP2020/Q. A fotomultiplicadora acoplada ao detector é protegida por blindagem magnética. Os detectores são protegidos por colimadores de chumbo cônicos, com abertura de 2,5 cm de diâmetro, para suprimir a detecção de fótons espalhados.

O detector móvel, ocupa posições angulares pré-estabelecidas na mesa. As posições são determinadas por "stoppers" mecânicos que têm a finalidade de acionarem chaves de parada e microchaves para selecionar diferentes segmentos da memória do analisador multicanal (MCA). Em cada segmento é acumulado um espectro de coincidências relativo ao ângulo de medida entre o detector1 e o detector2.

O movimento da plataforma que está sobre a mesa é feito através de um motor elétrico e controlado por um sistema lógico digital. Através de um "Dual Counter/Timer" 994 ORTEC, seleciona-se o tempo de contagem das coincidências gama-gama. Após o término deste tempo, a unidade de controle envia um sinal ao "scaler-gate", que comanda a parada dos "scalers". As contagens simples dos dois detectores são armazenadas nos "scalers". Os valores destas contagens são transmitidas a uma impressora. Um outro sinal enviado pela unidade de controle aciona a mesa de correlação angular para que ocorra a mudança de ângulo do detector 2 e mudança do segmento de memória do multicanal. Este procedimento é automático e ocorre para cada ângulo de medida. O número de ciclos de operação é feito por um "preset count". Após o término do último ciclo, o sistema encerra as

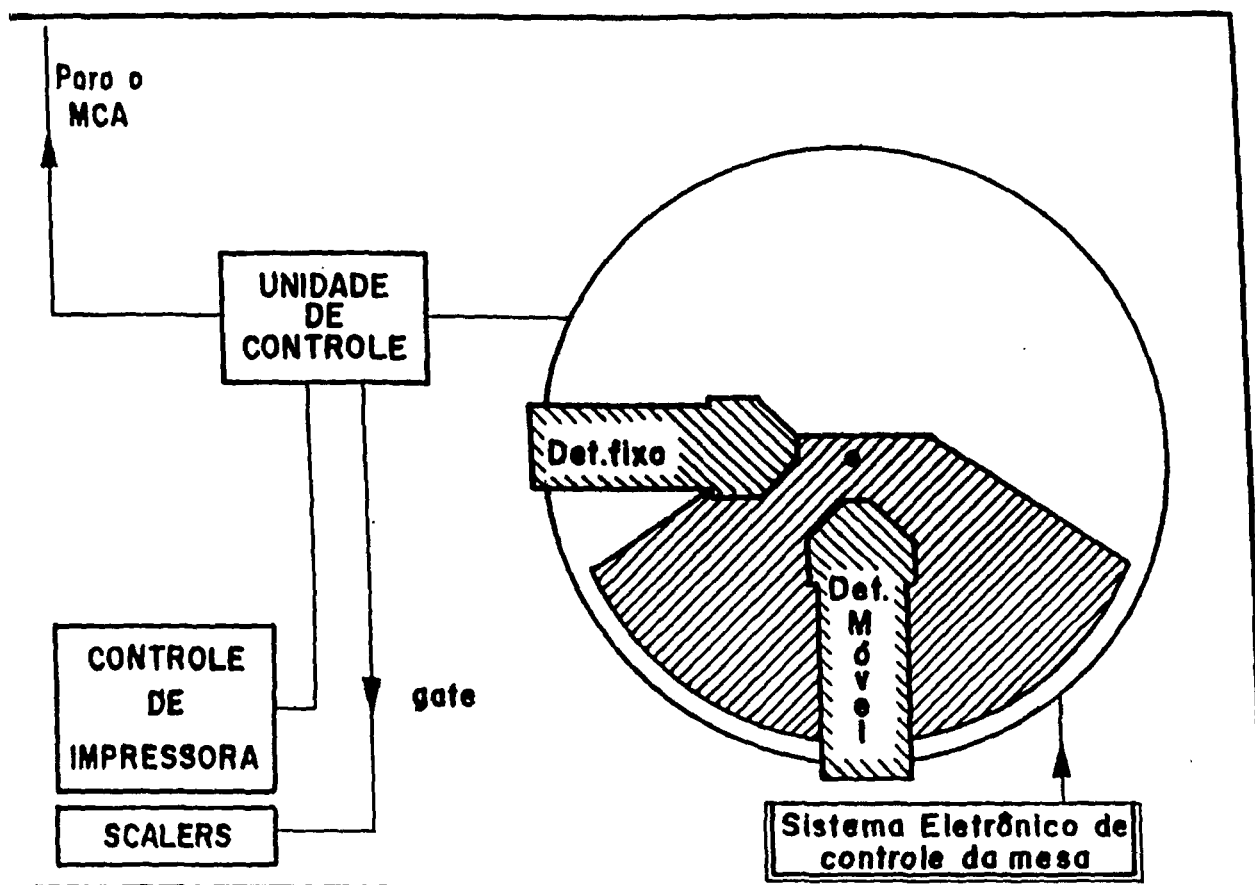


Figura 5.4: Esquema da mesa automática de correlação angular

ontagens, parando o movimento da mesa. A eletrônica utilizada é a convencional para correlação angular perturbada e está esquematizada na figura 5.5.

O detector junto com a fotomultiplicadora é acoplado a um divisor de tensão, sendo aplicada tensão negativa de $\approx -2200V$. Os divisores de tensão utilizados foram construídos no Departamento de Eletrônica do IPEN. As bases das fotomultiplicadoras apresentam duas saídas:

- anodo: Traz informação relativa ao tempo de chegada dos fótons no detector (ramo do tempo).
- dinodo: Traz informação relativa à energia do fóton (ramo da energia).

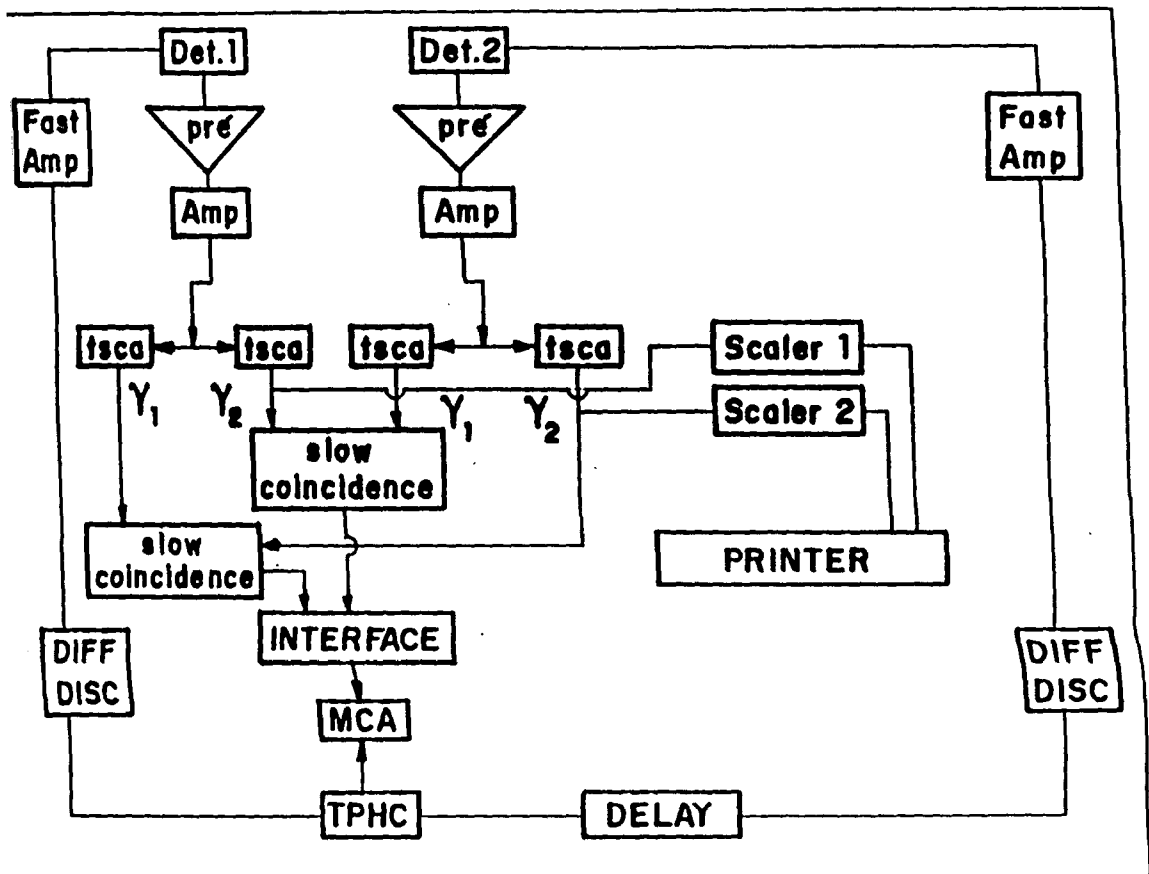


Figura 5.5: Esquema do sistema eletrônico do espectrômetro

A análise dos pulsos provenientes das duas saídas dos divisores de tensão para o detector é feita em dois ramos distintos: ramo do tempo - O pulso proveniente e ramo é negativo e rápido; ramo da energia - O pulso é positivo e proporcional energia do raio gama.

ramo do tempo: Os pulsos provenientes do anodo são enviados a amplificadores rápidos ("Quad Amplifier" EGG AN201/N) e analisados em um discriminador diferencial (EGG TD101/N) no modo "ungated LLT" ("Lower Level Timing": determinação de tempo através do nível inferior). Este discriminador fornece um pulso lógico relacionado à informação de

tempo; os pulsos lógicos da linha do detector fixo, que corresponde ao primeiro raio gama da cascata ("start") e da linha do detector móvel, que corresponde ao segundo raio gama da cascata ("stop"). Estes dois pulsos são injetados a um "Time to Pulse Height Converter" (TPHC, ORTEC modelo 437A), usando um "range" de $0,2 \mu s$ e uma amplitude de 10 V. Os pulsos provenientes da linha de "stop" antes de serem enviados ao TPHC, passam por uma linha de atraso para posicionar convenientemente o tempo zero do espectro no multicanal.

O interesse consiste em saber a diferença de tempo de detecção das emissões γ_1 em relação a γ_2 . O TPHC transforma as diferenças de tempo entre a emissão proveniente da linha de "start" (γ_1) e "stop" (γ_2) em um novo pulso, cuja amplitude é proporcional a esta diferença de tempo. O sinal do TPHC é analisado em um multicanal (ORTEC 6240B) e a diferença de tempo entre γ_1 e γ_2 é armazenada no canal correspondente. Para ter a certeza de que o evento analisado advém de um mesmo núcleo, é feita uma lógica onde o pulso do THPC é aceito no multicanal somente se γ_1 e γ_2 forem coincidentes.

- b.) **ramo de energia:** O pulso linear relativo à energia dos raios gama inicialmente é pré-amplificado através de um pré-amplificador (ORTEC modelo 113), e em seguida é amplificado por um amplificador (ORTEC modelo 571) para formar pulsos com boa característica de tempo. Os pulsos já amplificados são injetados em um analisador monocanal em tempo TSCA (ORTEC 551), onde é feita a seleção da região de interesse do espectro de energia. Para o detector 1 ("start") a região selecionada é a que contém o fotopico do raio gama de 133 keV e para o detector 2 ("stop") a região escolhida corresponde ao fotopico de 482 keV. Estes dois pulsos alimentam uma unidade de coincidência lenta (ORTEC 409). Os pulsos resultantes da saída da unidade de coincidências são então enviados ao analisador multicanal para serem utilizados como "gate" para entrada de pulso do TPHC.

Como o espectrômetro utilizado tem apenas dois detectores, para aumentar a estatística das medidas, cada detector foi usado simultaneamente como "start" e "stop". Para ter este aumento na estatística foi necessário adicionar um TSCA extra para cada detector. Assim, um mesmo detector fornecia informações,

o ramo de energia, relativas ao “start” e “stop”. Os sinais provenientes destes TSCA extras são injetados em uma outra unidade de coincidências extras. Para que os sinais relativos a cada par de detector “start-stop”, fossem enviados simultaneamente para o multicanal, foi usada uma interface especialmente desenvolvida e construída no Departamento de Eletrônica do IPEN.

O multicanal utilizado tem 4096 canais, que podem ser divididos em quatro segmentos de 1024 canais. A cada período de contagem, os sinais de cada par “start-stop” são enviados para duas memórias do multicanal. Os resultados acumulados nas memórias do multicanal, são transferidos para um microcomputador da linha PC, através de uma placa RS-232 localizada no multicanal. Finalmente estes dados são armazenados em disquetes.

2.5. Equipamentos auxiliares

As medidas de correlação angular perturbada podem ser feitas com a amostra sob várias condições. O laboratório desenvolveu alguns dispositivos que são específicos e que permitem realizar medidas das amostras sob diversas condições experimentais:

1. **Garrafa térmica:** Para as medidas à temperatura do nitrogênio líquido o laboratório dispõe de um dispositivo constituído de um criostato do tipo “garrafa térmica” com capacidade de armazenar aproximadamente 3 litros de nitrogênio líquido durante ~ 30 horas. A amostra é colocada em um porta-amostra de cobre preso em uma haste de madeira fixada na tampa da garrafa. Esta haste de madeira percorre longitudinalmente todo criostato. A amostra fica na parte inferior do criostato. A parte inferior do criostato é colocada entre os detectores, e a amostra fica ≈ 7 cm de cada detector. O criostato é apoiado em um suporte feito especialmente. A centralização é feita através desse suporte que contém parafusos capazes de movimentar o criostato nas direções xyz. Na figura 5.6 está representado um esquema deste equipamento.

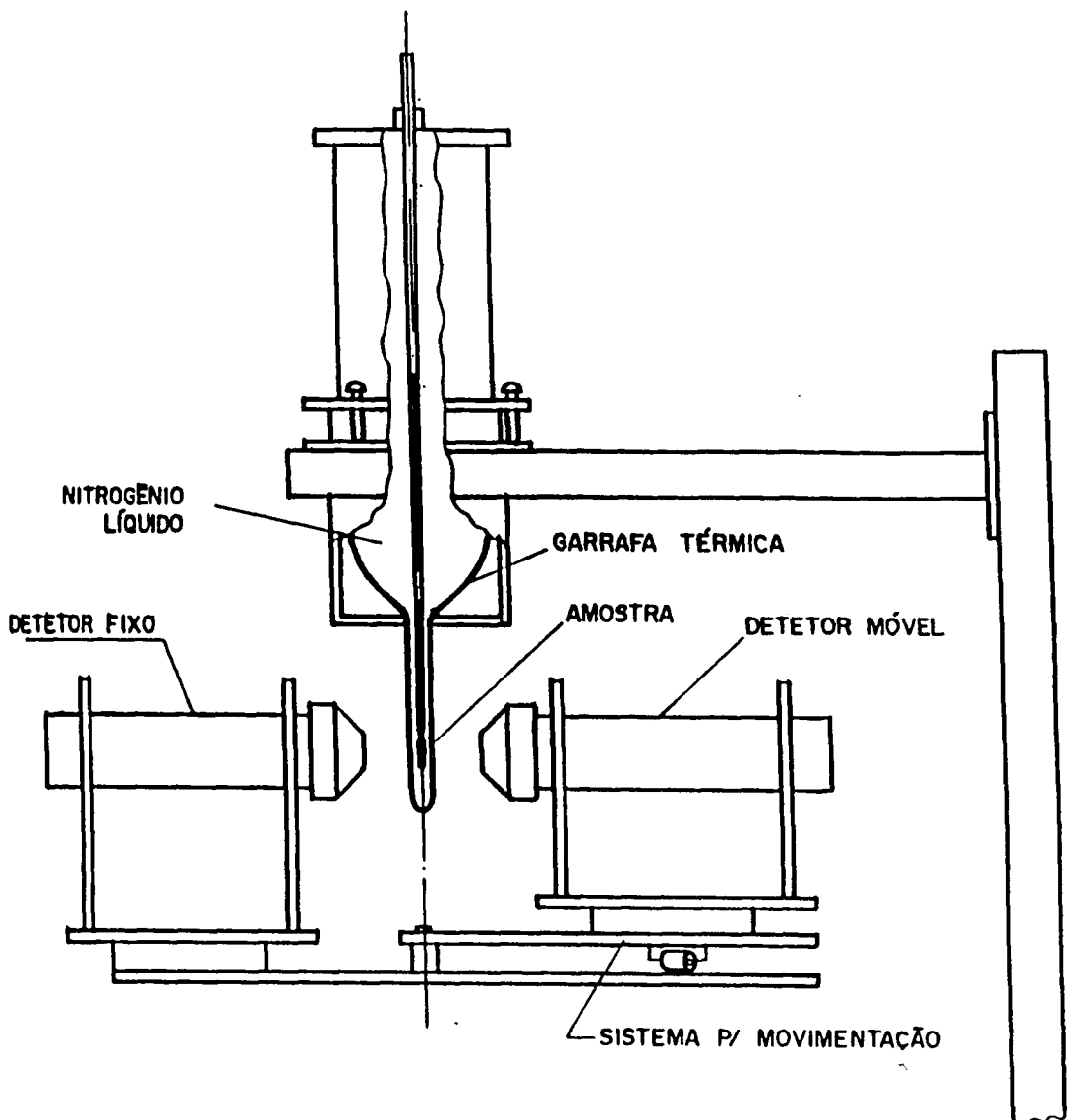


Figura 5.6: Criostato usado nas medidas à 77 K

2. "Dedo quente": Em muitos casos há necessidade de se efetuar medidas em altas temperaturas devido a temperatura de Curie (T_c) das ligas ser acima da temperatura ambiente. Para tais medidas, o laboratório dispõe de um forno, denominado "dedo quente". O dispositivo consiste de um porta amostra de cobre rosqueado em um suporte de cobre, que é envolvido por uma resistência, ligada a uma fonte de corrente variável estável. O conjunto é envolvido por um tubo pirex, onde é feito vácuo. A medida da temperatura

na amostra é feita através de um termopar de "chromel-alumel". A figura 5.7 mostra o esquema do "dedo quente".

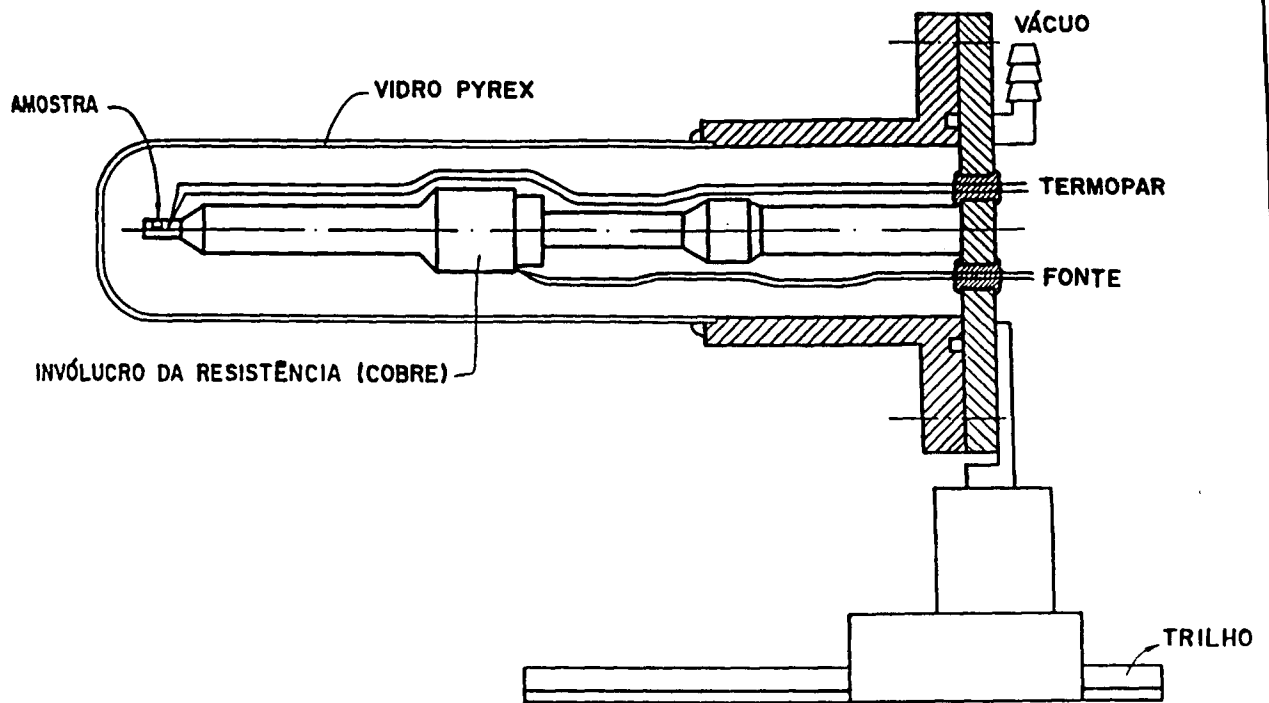


Figura 5.7: Forno para medidas a altas temperaturas - "dedo quente"

3. **Eletroímã:** Para determinar o sinal do campo hiperfino magnético é necessário polarizar a amostra com um campo magnético externo. O laboratório dispõe de um eletroímã com circuito fechado, onde as suas bobinas são refrigeradas por circulação de óleo. A distância entre os polos é variável, e à distância de ~ 10 mm entre os polos, obtém-se campos com intensidades de $\sim 0,5$ T com 5A de corrente. O controle da intensidade do campo é feito por meio de uma fonte de corrente estabilizada. A calibração do eletroímã (corrente x campo) é feita por um gaussímetro. A fonte de corrente utilizada tem um dispositivo que permite a inversão do sentido da corrente, o que possibilita inverter o campo aplicado. O controle de inversão da corrente é feito pela unidade de controle do espectrômetro, que envia um sinal ao dispositivo ao final de um período de tempo estabelecido. Esta facilidade permite posicionar os detectores em 135° e tomar dados com o campo aplicado em um sentido ora em outro sentido, para cada par "start-stop" simultaneamente. A figura 5.8 mostra um esquema do eletroímã utilizado para polarizar as amostras.

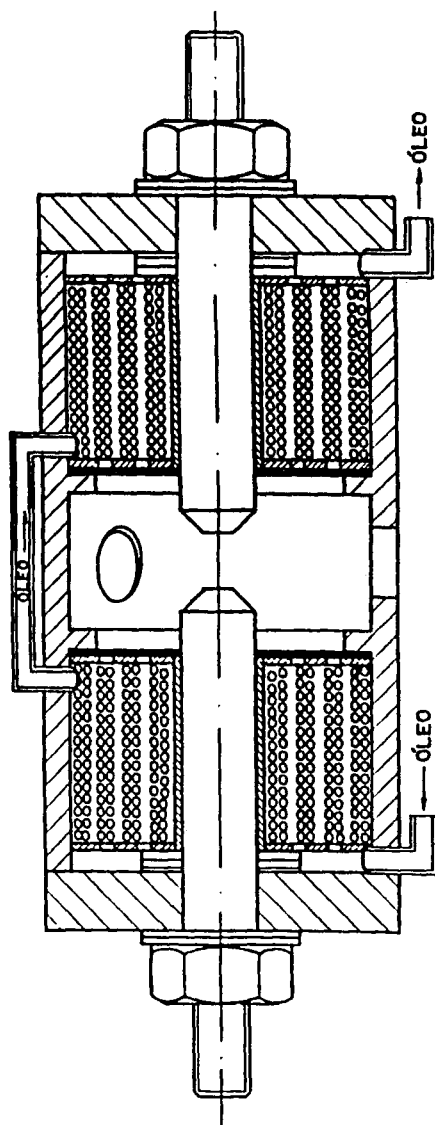


Figura 5.8: Eletroímã refrigerado a óleo para polarizar amostras

4. **“Dedo frio”**: Um outro dispositivo, que o laboratório dispõe é um “dedo frio”. Este dispositivo é feito de uma haste de alumínio em forma de “L” que fica imersa no nitrogênio líquido. A outra extremidade, “parte aérea”, é isolada da carcaça por anéis de teflon. Na ponta desta extremidade é rosqueado o porta amostra (cobre). Este conjunto é envolvido por um tubo de vidro pyrex colado a uma flange. A flange contendo o tubo de vidro é presa ao restante do conjunto para isolar a amostra. O dispositivo apresenta

uma válvula com acoplamento para o sistema de vácuo. Antes de mergulhar a extremidade de aço em um criostato contendo nitrogênio líquido, é feito vácuo. A temperatura na amostra é medida por um termopar, conseguindo-se temperatura de até 120 K na amostra. O aparato é usado principalmente para as medidas do sinal do campo, quando a temperatura de Curie da liga é abaixo da temperatura ambiente. O esquema deste dispositivo pode ser visto na figura 5.9.

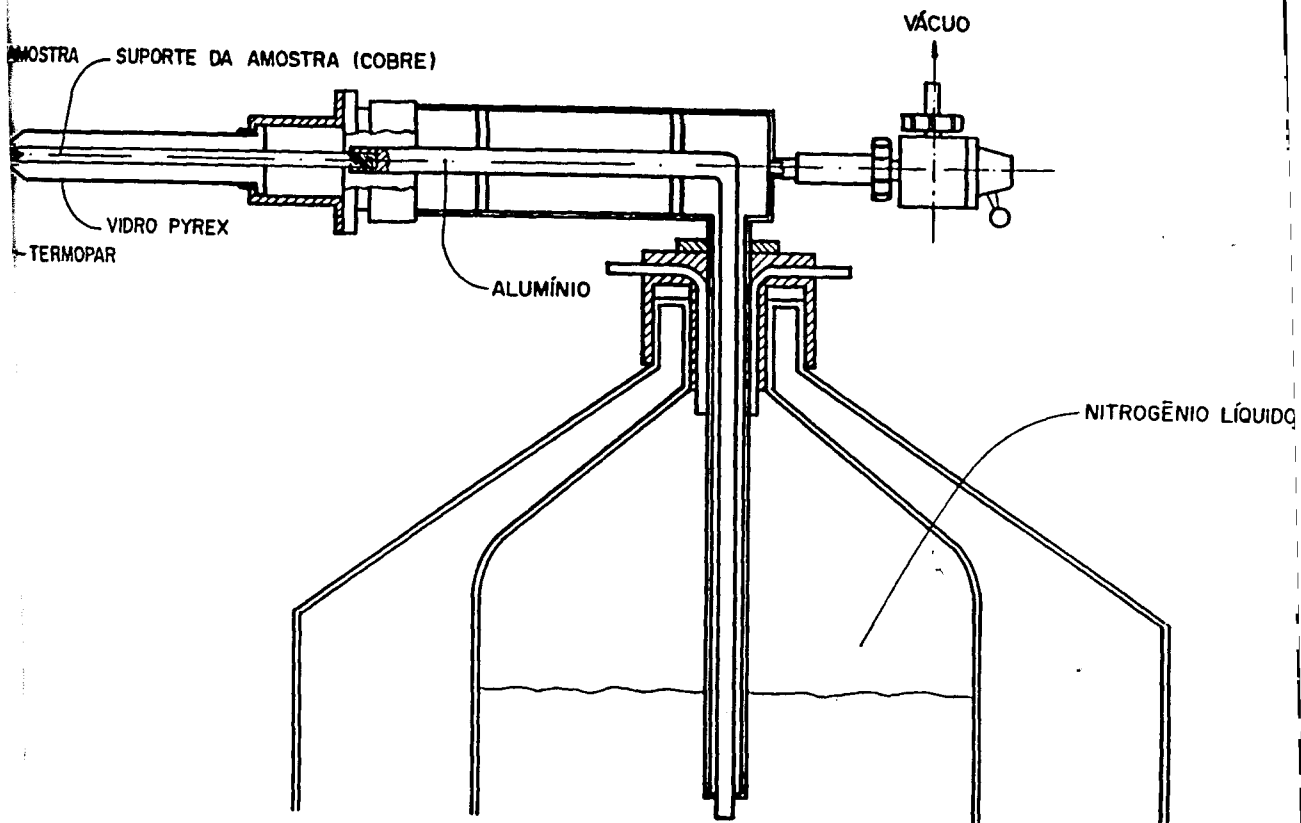


Figura 5.9: Dispositivo tipo "dedo frio"

5.2.6. Medidas de correlação angular gama-gama perturbada nas ligas de Heusler

As medidas de correlação angular gama-gama perturbada, foram realizadas em três etapas:

1. **Fase paramagnética:** As medidas realizadas na fase paramagnética (acima de T_c) fornecem informações relativas às interações quadrupolares presentes no sítio do ^{181}Ta . Essa informação possibilita saber se a amostra está na estrutura cristalina correta.
2. **Fase ferromagnética:** As medidas realizadas na fase ferromagnética (abaixo de T_c) permitem obter duas informações:
 1. **Para amostras não polarizadas:** A frequência de Larmor e consequentemente o valor absoluto do CHM sentido pelo núcleo de prova naquele sítio.
 2. **Para amostra polarizada:** A frequência de Larmor e o sinal do CHM.

Para todo conjunto de amostras, as medidas realizadas na fase paramagnética ou na fase ferromagnética sem a aplicação de campo magnético externo, o detector 2 ocupava alternadamente as posições de 90° e 180° em relação ao detector 1. O intervalo de tempo para a tomada de dados foi de 24 horas. Este intervalo de tempo era dividido diariamente em 4 períodos de 6 horas. Para se ter um ciclo completo, a tomada de dados era feita com o detector 2 posicionado na seguinte ordem: $180^\circ - 90^\circ - 90^\circ - 180^\circ$. As coincidências gama-gama atrasadas obtidas para cada par "start-stop" eram armazenadas em uma posição da memória do multicanal. Ao final de um ciclo de medida, as informações acumuladas no multicanal eram transferidas para um microcomputador e armazenadas em disquetes. As informações eram armazenadas até que a estatística fosse suficiente para obter o parâmetro procurado. Em geral, para determinar a magnitude do CHM, o número de contagens no canal zero era ≈ 170.000 , para medidas na fase paramagnética (acima de T_c) ≈ 60.000 , e para amostra polarizada, de onde se extrai o sinal do CHM, a estatística acumulada dependia da atividade da fonte (≈ 40.000), pois a amostra era colocada dentro do eletroímã, e devido à parede do mesmo ocorria a blindagem da radiação gama, principalmente o raio γ da linha

le start, que corresponde à energia de 133 keV. Com a absorção desta radiação, o número de coincidências é reduzido.

Para as medidas com a aplicação de campo magnético externo, o detector 2 ficava fixo no ângulo de 135° em relação ao detector 1. O tempo de tomada de dados também foi de 24 horas. Esse tempo também foi dividido em quatro períodos de 6 horas, sendo que, as contagens eram registradas alternadamente ora com o campo externo para cima, ora com o campo externo para baixo.

Para verificar a estabilidade do sistema, antes do início de cada tomada de dados, verificava-se a posição do tempo zero. Essa calibração era feita com uma fonte de ^{22}Na com os detectores colocados a 180° entre si, por um tempo de $\approx 5\text{min}$. O ^{22}Na é um emissor β^+ , que possui radiação de aniquilação de 511 keV. Após o tempo selecionado, era anotada a posição do pico, e comparada com a dos dias anteriores.

5.3. Tratamento matemático e análise dos dados experimentais

Após o final de cada medida, os dados são transferidos e armazenados em disquetes. Os arquivos obtidos contêm informações relativas ao tempo de detecção do segundo raio gama em relação ao primeiro raio gama da cascata proveniente de um mesmo núcleo. Em cada arquivo está armazenado o número de coincidências gama-gama atrasadas para cada ângulo (90° e 180°), no caso de amostras que foram medidas sem polarização, ou para o caso em que houve aplicação de campo externo, as informações referem-se ao número de coincidências atrasadas com campo externo no sentido $+\vec{B}$ e $-\vec{B}$ para o ângulo de 135° .

Assim, os espectros obtidos em cada ângulo, além de conterem coincidências "verdadeiras", apresentam coincidências acidentais. Para calcular o número de coincidências acidentais foi escolhido um intervalo de 200 canais divididos em dois segmentos com 100 canais. O primeiro segmento é tomado na região anterior ao tempo zero (posição do "prompt") e o segundo segmento, é tomado em uma região posterior ao canal $t \simeq 150\text{ ns}$, que equivale a aproximadamente 14 meias-vidas do estado intermediário da cascata gama no ^{181}Ta . O número de coincidências acidentais é calculado pela média de contagens destes dois intervalos. O resultado obtido é subtraído de todo espectro. Este tratamento é feito para cada espectro

n cada ângulo. O arquivo final com todos espectros de coincidências verdadeiras n cada ângulo é obtido acumulando os espectros diários. A soma dos espectros feita em relação à posição relativa do canal de tempo zero (“prompt”).

A normalização é feita verificando as contagens do “scaler” correspondente ao tector 2 nos ângulos de 90° e 180°. Para diferenças de contagens entre os dois ângulos maiores que 1%, foi feita a normalização do espectro com maior contagem em relação ao espectro de menor contagem. Esse procedimento tem a finalidade de corrigir: uma eventual descentralização da amostra e variação na janela de energia.

Para o caso de amostras não polarizadas, os valores experimentais dos coeficientes de correlação angular perturbada $A_{22}(t)$ são obtidos a partir da seguinte relação:

$$A_{22}(t) = A_{22}G_{22}(t) \simeq 2 \left[\frac{W(180^\circ, t) - W(90^\circ, t)}{W(180^\circ, t) + 2W(90^\circ, t)} \right] \quad (5.2)$$

onde:

$W(90^\circ, t)$: número de coincidências verdadeiras no ângulo de 90°

$W(180^\circ, t)$: número de coincidências verdadeiras no ângulo de 180°

$G_{22}(t)$: fator de perturbação

A curva experimental obtida pela equação acima é ajustada com a função teórica $G_{22}(t)$, onde se determina a frequência de Larmor (ω_L). Para o caso em que temos uma amostra ferromagnética não polarizada contendo os domínios magnéticos orientados ao acaso e com $A_{44}(t) \ll A_{22}(t)$, dada por:

$$A_{22}(t) = A_{22}G_{22}(t) = A_{22} [0, 2 + 0, 4 \cos(\omega_L t) + 0, 4 \cos(2\omega_L t)] \quad (5.3)$$

onde a equação 5.3 foi normalizada em relação a A_{00} e ω_L é a frequência de Larmor.

A expressão acima pode ser escrita de uma forma mais geral se levarmos em consideração possíveis efeitos de atenuações causados por interações quadrupolares, assim a equação 5.3 fica com a seguinte forma:

$$F(t) = [A_1 + A_2 \cos(\omega_L t') + A_3 \cos(2\omega_L t')] e^{-\lambda t'} \quad (5.4)$$

onde λ é uma constante de atenuação que leva em conta um amortecimento exponencial, e $t' = t + \phi$, com ϕ sendo um deslocamento de fase.

Para o caso em que a amostra apresentava mais de uma frequência, foi feita na combinação da equação 5.4 e o novo modelo passa a ser escrito por:

$$F(t) = [PF_1(t) + (1 - P)F_2(t)] e^{-\lambda t} \quad (5.5)$$

onde:

$$F_1(t) = A_1 + A_2 \cos(\omega_1 t') + A_3 \cos(2\omega_1 t')$$

$$F_2(t) = B_1 + B_2 \cos(\omega_2 t') + B_3 \cos(2\omega_2 t')$$

o termo $F_1(t)$ indica o primeiro sítio, $F_2(t)$ indica o segundo sítio e P o peso de contribuição de cada frequência relativo aquele sítio.

Para medir o sinal do CHM, a amostra é polarizada com um campo magnético externo, e os valores experimentais dos coeficientes são dados por:

$$R(135^\circ, t, \pm \vec{B}) = 2 \left[\frac{W(135^\circ, t, +\vec{B}) - W(135^\circ, t, -\vec{B})}{W(135^\circ, t, +\vec{B}) + W(135^\circ, t, -\vec{B})} \right] \quad (5.6)$$

A curva experimental obtida é ajustada pela curva teórica dada pela expressão:

$$R(t) = -2b_2 \text{sen}(2\omega_L t)$$

Para determinar o sinal do CHM, analisamos o comportamento da curva experimental quando $t \rightarrow 0$, pois nesta condição a expressão acima pode ser escrita por:

$$R(t) = -4b_2 \omega_L t$$

Para o caso do ^{181}Ta , os coeficientes A_{22} e A_{44} são negativos, o fator-g para o nível 482 keV é positivo ($g = 1,3$)[65], e o coeficiente b_2 dado pela equação 4.43 é negativo. Portanto, $R(t)$ e ω_L devem ter o mesmo sinal, ou seja, se $R(t)$ é negativo, por exemplo, ω_L também é negativa e consequentemente o CHM será negativo.

Capítulo 6

Resultados experimentais

1. Teste do espectrômetro de correlação angular perturbada

Antes de iniciar as medidas de correlação angular perturbada, foi feita uma verificação das condições de funcionamento de todo sistema de medida. A parte mecânica foi testada manualmente acionando o sistema de controle da mesa para verificar se os "scalers", impressora e movimento da mesa estavam em boas condições de uso. Para verificar a parte eletrônica e todo conjunto do espectrômetro foi feita a medida de CHM no núcleo de ^{181}Ta em matriz de Ni. O valor do CHM no núcleo de ^{181}Ta em matriz de Ni é muito bem conhecido na literatura [66, 67], o que permite fazer comparação dos resultados obtidos, verificando as condições de funcionamento de todo equipamento.

Antes do início desta medida, determinou-se a resolução em tempo do sistema utilizando uma fonte de ^{22}Na . O ^{22}Na é um emissor de β^+ e causa a formação de dois fótons de aniquilação (511 keV) que são emitidos simultaneamente em direções opostas. Um espectro de coincidências gama-gama atrasadas para estes dois fótons serve para determinar a resolução em tempo do sistema (detector eletrônico). Como a resolução em tempo varia com a energia dos fótons, duas energias selecionadas foram 133 keV para "start" e 482 keV para "stop", que corresponde à energia da cascata gama 133-482 keV do ^{181}Ta utilizada em nossas medidas.

A calibração em tempo do multicanal foi feita com a fonte de ^{22}Na , onde se seleciona um tempo t de contagem para o espectro de coincidências. Ao final

Este tempo é introduzido um atraso conhecido na linha de "stop", através de um "delay box" (EGG DB463), e novamente é feita a aquisição de dados pelo mesmo período de tempo t . Este atraso proporciona um deslocamento na posição do pico "prompt". Com o conhecimento deste deslocamento ocorrido na posição do pico e o atraso considerado, determina-se a calibração do sistema. O valor obtido da resolução do sistema em diversas medidas foi um valor médio de ~ 1 ns.

Para a medida do campo hiperfino magnético do ^{181}Ta no Ni, a amostra de ^{181}Hf foi preparada utilizando um cilindro de Ni (99,99% de pureza) com 10 mm de diâmetro por 8 mm de comprimento com um orifício de 2 mm onde foi depositado $\sim 0,1\%$ ^{181}Hf . O cilindro foi selado em vácuo com uma tampinha de alumínio e fundido no forno de arco sob atmosfera de Argônio.

O campo hiperfino magnético nesta amostra foi determinado na temperatura ambiente (a temperatura de Curie T_c para o Ni é 631 K[61]), usando o procedimento descrito anteriormente. A curva experimental de $A_{22}(t)$ é mostrada na figura 6.1, onde os pontos experimentais são representados com barras de erro e a linha cheia corresponde ao ajuste dos dados experimentais com a função teórica. O valor da frequência de Larmor obtida neste ajuste foi:

$$\omega_L = 547 \pm 10 \text{ Mrad/s}$$

O valor do CHM foi determinado pela equação 4.40:

$$\vec{H}_{chm} = 88 \pm 2 \text{ kOe}$$

O sinal do CHM também foi determinado à temperatura ambiente, com a aplicação de um campo magnético externo de $\sim 0,5$ T sobre a amostra. O procedimento experimental para esta medida já foi descrito.

A curva experimental obtida para $R(t)$ é mostrada na figura 6.1. O ajuste é feito pela função teórica (equação 4.46) representado pela curva cheia:

$$2\omega_L = 1053,0 \pm 19,0 \text{ Mrad/s}$$

O valor do campo:

$$\vec{H}_{exp} = -85 \pm 2 \text{ kOe}$$

Fazendo a correção pela equação 1.9 e desprezando os campos de magnetização e o campo de Lorentz, tem-se:

$$\vec{H}_{exp} = \vec{H}_{chm} + \vec{B}_{ext}$$

Considerando $\vec{B}_{ext} = 5$ kGauss, o CHM será:

$$\vec{H}_{chm} = -90 \pm 2 \text{ kOe}$$

Os resultados obtidos concordam com os valores: $-89,9 \pm 1$ kOe[66] e $-89,7 \pm 1,6$ kOe[67] da literatura, atestando desta forma um bom funcionamento do espectrômetro.

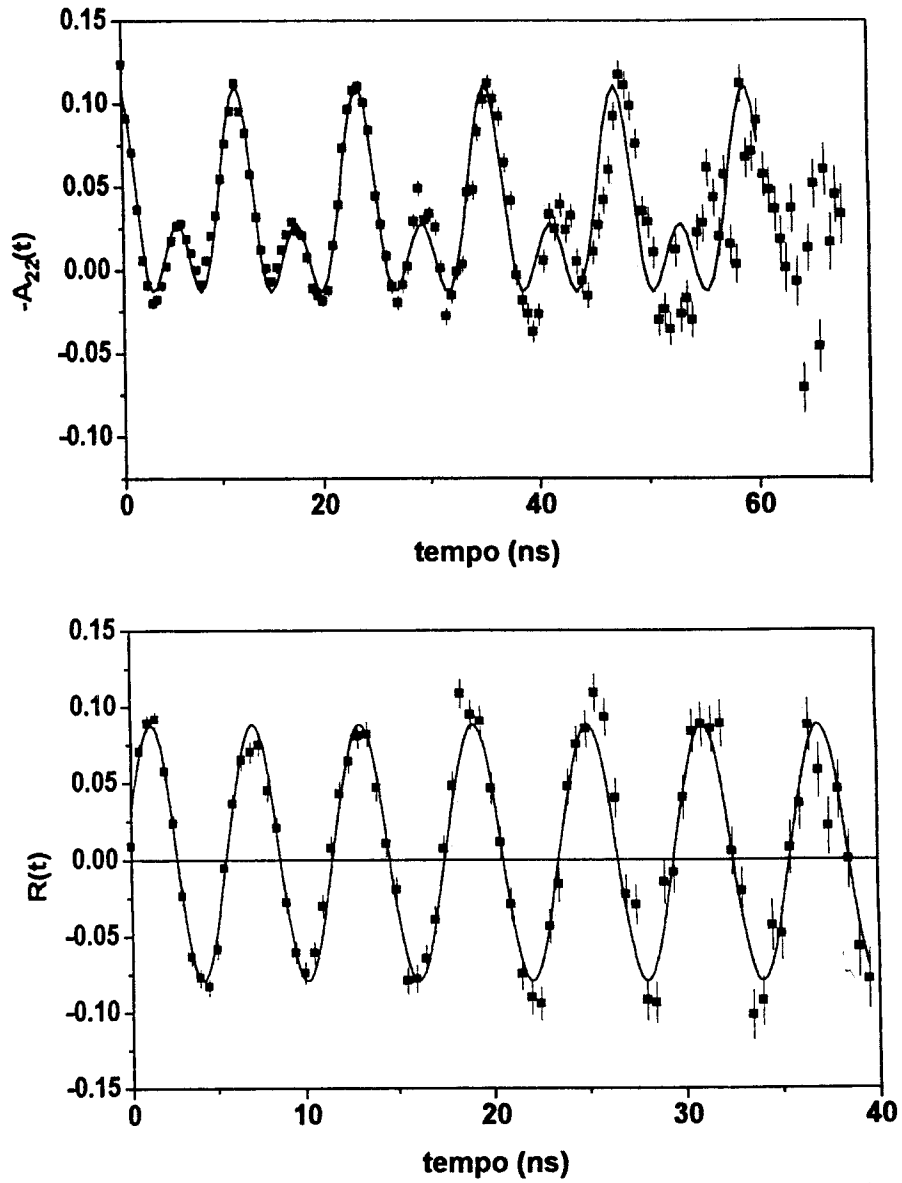


Figura 6.1: Curvas de $A_{22}(t)$ e $R(t)$ para a liga Ni(Hf)

2. Resultados experimentais para as amostras de ligas de Heusler

2.1. Liga Co_2TaAl

Como esta liga tem temperatura de Curie de 260 K[60], a medida na fase paramagnética foi realizada na temperatura ambiente (293 K). A medida na fase ferromagnética para determinação do valor do campo hiperfino magnético foi realizada à temperatura do nitrogênio líquido (77 K). Para determinar o sinal do CHM a amostra foi medida na temperatura de 130 K. A figura 6.2 mostra os pontos experimentais de $A_{22}(t)$ e $R(t)$, bem como a linha cheia do ajuste feito com a função teórica.

A curva de $A_{22}(t)$ na fase paramagnética mostra existência de interações quadrupolares, porém de baixa frequência, indicando que a amostra preparada não apresenta uma simetria perfeitamente cúbica. A análise da curva de $A_{22}(t)$ na fase ferromagnética mostra a presença da interação magnética. O ajuste da curva experimental com a função teórica (equação 5.5) indica a presença de dois sítios. Um sítio revelou a presença de 55% de átomos de ^{181}Ta com uma frequência de 968 ± 41 Mrad/s e outro sítio com 45% de átomos de ^{181}Ta uma frequência de 427 ± 23 Mrad/s. A curva de $R(t)$ foi ajustada com a função teórica (equação 4.46), embora a curva experimental apresenta um forte amortecimento como consequência uma amplitude muito baixa, foi possível extrair o sinal do CHM no ^{181}Ta sendo este negativo.

2.2. Liga Co_2CrAl

Esta liga possui uma temperatura de Curie de 334 K[60], as medidas na fase paramagnética foram realizadas a 525 K. A medida na fase ferromagnética para determinar a magnitude do CHM foi feita a 77 K, e a medida para determinar o sinal do CHM foi realizada à temperatura ambiente. As curvas experimentais estão na figura 6.3.

O ajuste dos pontos experimentais da curva de $A_{22}(t)$ na fase ferromagnética com a função teórica, equação 5.4, forneceu como resultado uma frequência de 0 ± 32 Mrad/s. A curva de $R(t)$, que também está apresentada na figura 6.3, indica que o sinal do CHM é negativo.

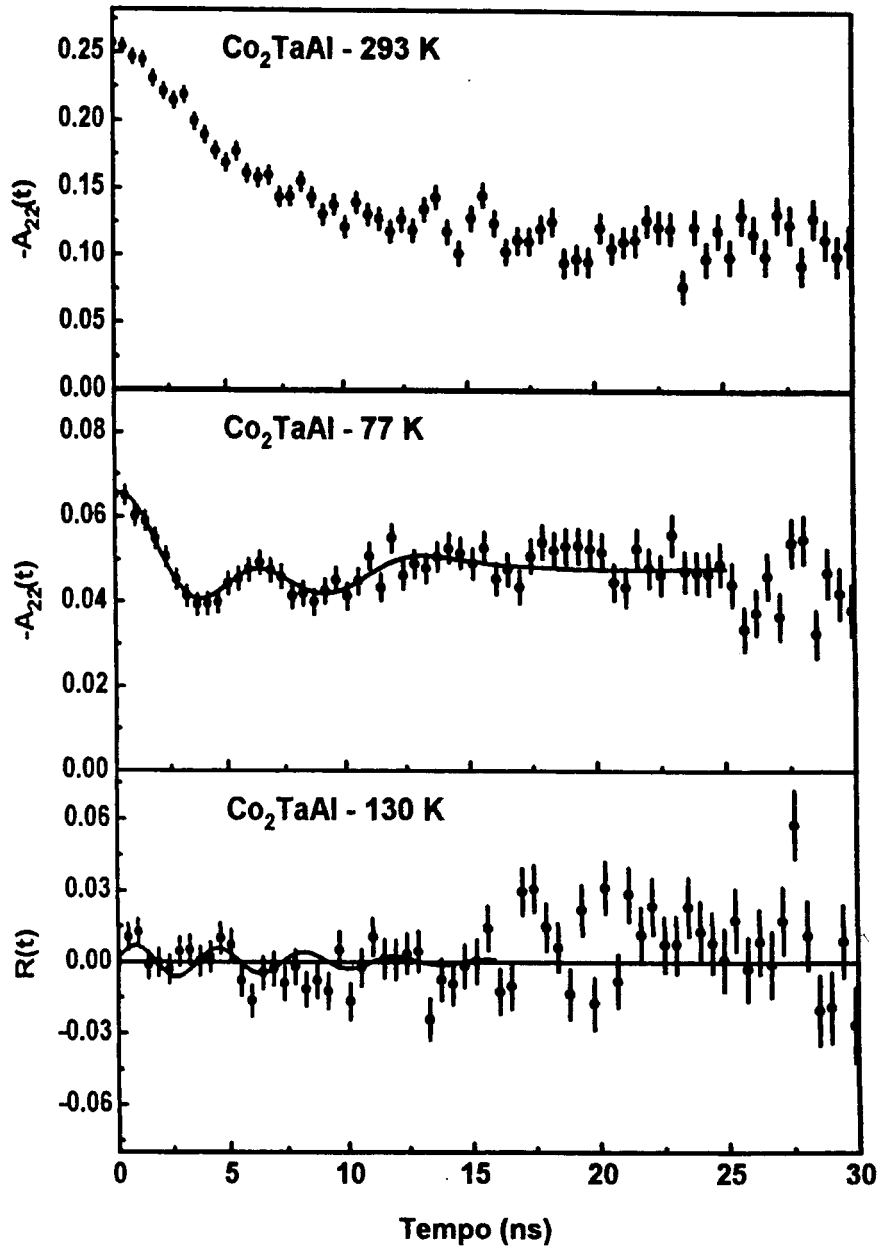


Figura 6.2: Curvas de $A_{22}(t)$ e $R(t)$ para a liga Co_2TaAl

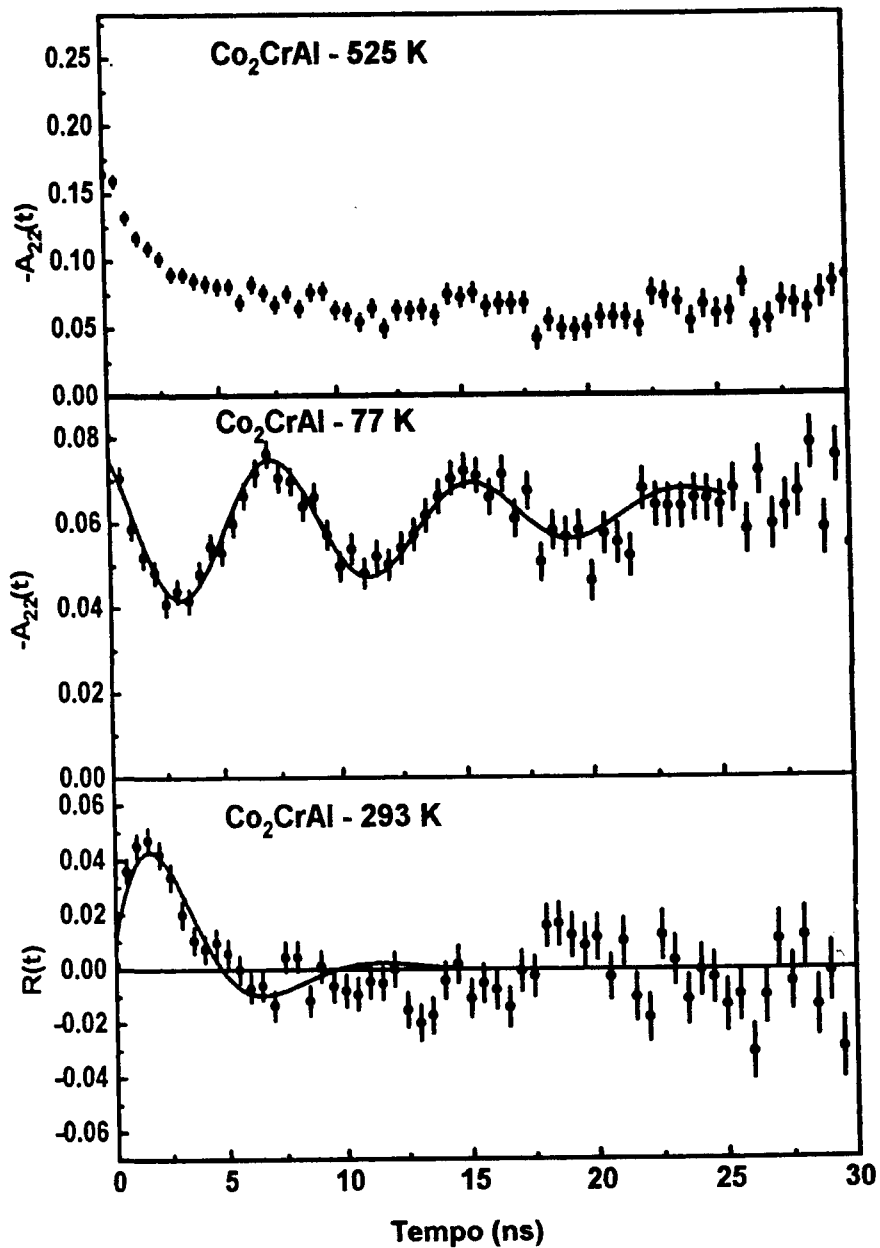


Figura 6.3: Curvas de $A_{22}(t)$ e $R(t)$ para a liga Co_2CrAl

3. Liga Co_2CrGa

Como a temperatura de Curie desta amostra não era conhecida, foi feita a medida de magnetização e da temperatura de Curie. Essas medidas foram realizadas em um magnetômetro de amostra vibrante (EG&G Princeton Applied Research SM Model 4500), no Laboratório de Materiais Magnéticos no IFUSP. A medida de magnetização foi feita na temperatura de 293 K. A figura 6.4 mostra a curva experimental da magnetização em função da temperatura. Os resultados experimentais estão na tabela 6.1.

As medidas na fase paramagnética desta liga foram realizadas a 535 K, uma vez que o resultado da medida de T_c forneceu o valor de 506 K. A fase ferromagnética foi medida a 77 K (nitrogênio líquido). Os resultados são mostrados na figura 6.5. A curva de $A_{22}(t)$ na fase paramagnética mostra a presença de fortes interações dipolares, evidenciando que a amostra pode não estar na estrutura $L2_1$. O teste feito destes dados experimentais revelaram uma frequência de 731 ± 9 rad/s e $\eta = 0,37$.

Várias amostras foram preparadas porém, todas amostras preparadas apresentavam a mesma estrutura na curva de $A_{22}(t)$ independente das medidas realizadas acima de T_c ou no nitrogênio líquido. Sendo assim, não foi possível extrair o valor da frequência de Larmor dos dados obtidos na fase ferromagnética.

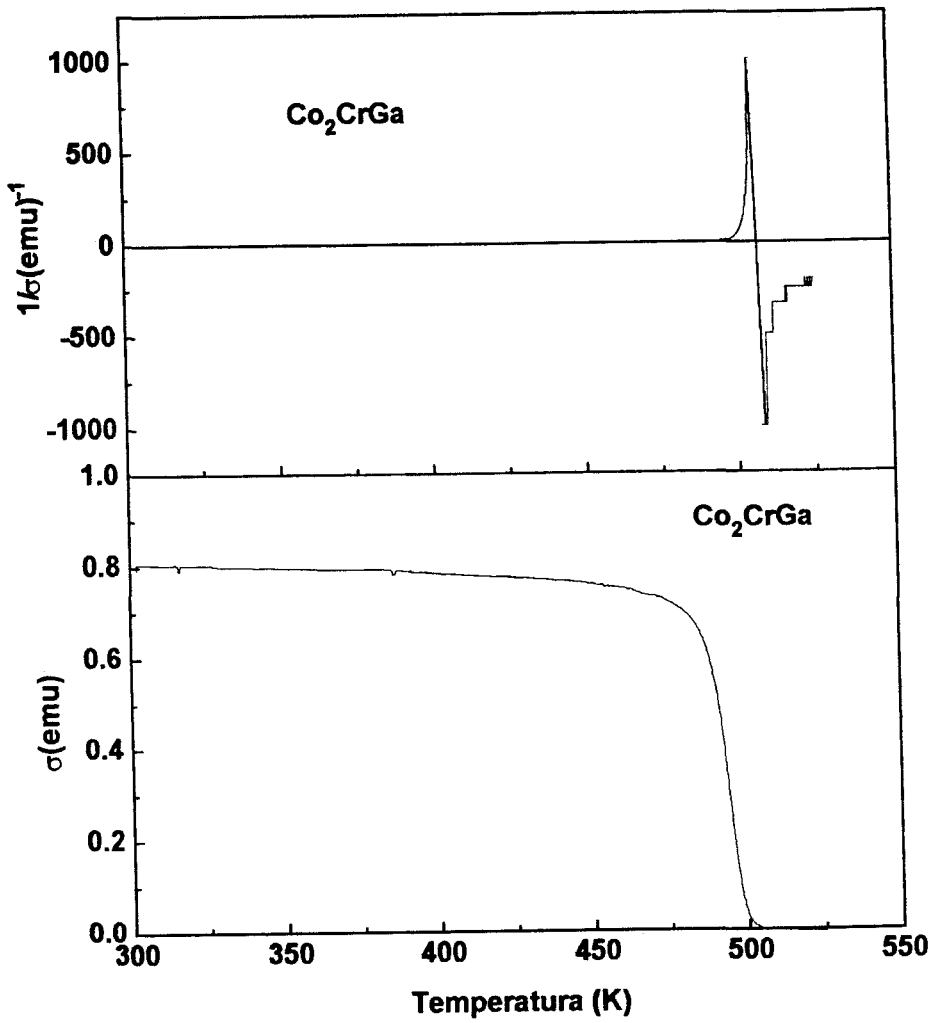


Figura 6.4: Curva de magnetização para a liga Co₂CrGa

Tabela 6.1: Valores de momento magnético (μ_{Co}), T_c , frequência de Larmor (ω_L) CHM.

| liga | $\mu_{Co}(\mu_B)$ | T_c K | ω_L (Mrad/s) | H_{Ta} (kOe) (77 K) |
|--|-------------------|---------|---------------------|-----------------------|
| Co ₂ TaAl | 0,75* | 260* | 968 ± 41 | -156 ± 7 (55%) |
| | | | 427 ± 23 | -69 ± 4 (45%) |
| Co ₂ CrAl | 0,78* | 334* | 770 ± 32 | -124 ± 5 |
| Co ₂ CrGa | 1,23 | 506±1 | | - |
| Co ₂ Ti _{0,2} Nb _{0,8} Al | 0,94±0,02 | 327±0,5 | 2448 ± 85 | -393 ± 14 (72%) |
| | | | 331 ± 16 | -53 ± 3 (28%) |
| Co ₂ Ti _{0,4} Nb _{0,6} Al | 0,77±0,01 | (290) | 1863 ± 73 | -299 ± 12 |
| Co ₂ Ti _{0,6} Nb _{0,4} Al | 0,55±0,01 | 262±0,5 | 1578 ± 38 | -253 ± 6 |
| Co ₂ Ti _{0,8} Nb _{0,2} Al | 0,56±0,01 | 253±0,5 | 1368 ± 26 | -220 ± 4 |
| Co ₂ Ti _{0,2} V _{0,8} Al | 0,97±0,02 | 313±0,5 | 2120 ± 67 | -340 ± 11 |
| Co ₂ Ti _{0,4} V _{0,6} Al | 0,68±0,01 | (288) | 1621 ± 56 | -260 ± 9 (30%) |
| | | | 434 ± 23 | -70 ± 4 (70%) |
| Co ₂ Ti _{0,6} V _{0,4} Al | 0,50±0,01 | 247±0,5 | 1583 ± 65 | -254 ± 10 (40%) |
| | | | 585 ± 33 | -94 ± 5 (60%) |
| Co ₂ Ti _{0,8} V _{0,2} Al | 0,51±0,01 | 207±0,5 | 1399 ± 38 | -225 ± 6 |
| Co ₂ Ti _{0,2} V _{0,8} Sn | 0,88* | | 1488 ± 73 | -239 ± 12 (79%) |
| | | | 2482 ± 249 | -399 ± 40 (21%) |
| Co ₂ Ti _{0,4} V _{0,6} Sn | 0,91* | | 805 ± 35 | -129 ± 6 (3%) |
| | | | 1219 ± 94 | -196 ± 15 (97%) |
| Co ₂ Ti _{0,6} V _{0,4} Sn | 1,07* | | 1348 ± 52 | -217 ± 8 (60%) |
| | | | 800 ± 36 | -129 ± 6 (40%) |
| Co ₂ Ti _{0,8} V _{0,2} Sn | 0,98* | | 1484 ± 30 | -238 ± 5 (26%) |
| | | | 990 ± 64 | -159 ± 10 (74%) |
| Co ₂ V _{0,2} Cr _{0,8} Al | 0,90† | 320† | 1205 ± 54 | -193 ± 9 (63%) |
| | | | 754 ± 31 | -121 ± 5 (37%) |
| Co ₂ V _{0,4} Cr _{0,6} Al | 0,95† | 345† | 961 ± 21 | -154 ± 3 |
| Co ₂ V _{0,6} Cr _{0,4} Al | 0,90† | 335† | 862 ± 25 | -138 ± 4 (43%) |
| | | | 284 ± 11 | -46 ± 2 (57%) |
| Co ₂ V _{0,8} Cr _{0,2} Al | 0,81† | 315† | 644 ± 45 | -103 ± 7 (30%) |
| | | | 240 ± 24 | -39 ± 4 (70%) |

ref.: •[11]; †[12]; *[60]

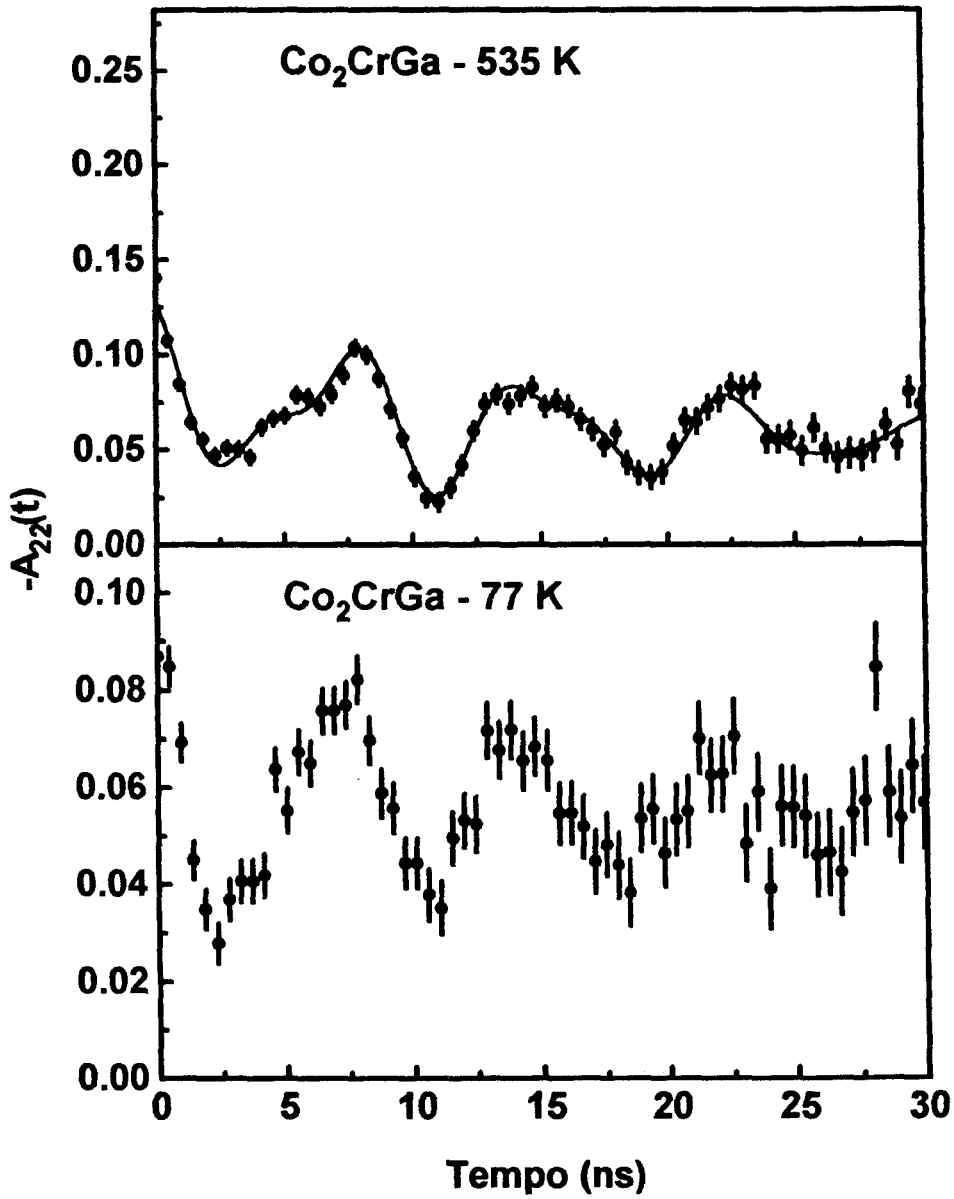


Figura 6.5: Curvas de $A_{22}(t)$ para a liga Co₂CrGa

6.2.4. Liga $\text{Co}_2\text{Ti}_x\text{Nb}_{(1-x)}\text{Al}$

Esta série de ligas não apresentam informações na literatura referente à temperatura de Curie, magnetização. As medidas de magnetização na faixa de 4 K a 290 K e de T_c foram realizadas na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Para esta medida foi utilizado um magnetômetro de amostra vibrante que cobre a faixa de temperatura de 2 a 290 K. A medida da temperatura é feita através de um sensor "carbon glass" com precisão de 0,1 K. O campo aplicado sobre a amostra pode variar de 0,1 até 8 kG, sendo que a precisão na leitura do campo é de 0,1 G. Antes do início das medidas, o sistema é calibrado com uma folha laminada de Ni puro (99,999%).

A medida da magnetização foi feita com a aplicação de um campo de 2 kOe sobre a amostra na faixa de 4 a 290 K de temperatura. O momento magnético sobre o cobalto (μ_{Co}) foi calculado a partir da magnetização por:

$$\mu_{Co} = \frac{\sigma \cdot A}{N} \quad (6.1)$$

onde σ é a magnetização, A massa molecular da liga e N número de Avogadro. A temperatura de Curie (T_c) foi obtida através da curva de $\frac{1}{\sigma}$ em função da temperatura. Não foi possível obter o valor de T_c da liga $\text{Co}_2\text{Ti}_{0,4}\text{Nb}_{0,6}\text{Al}$, porém a temperatura de Curie deve ser ~ 290 K. Nesta temperatura a magnetização cai para 0,004 emu. Para liga $\text{Co}_2\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,8}\text{Al}$ a medida de T_c foi feita no IFUSP, pois o sistema utilizado na UFRGS está limitado para temperatura de 290 K. A figura 6.6 mostra as curvas de magnetização e a tabela 6.1 os valores do momento magnético localizado no cobalto e T_c para cada liga da série.

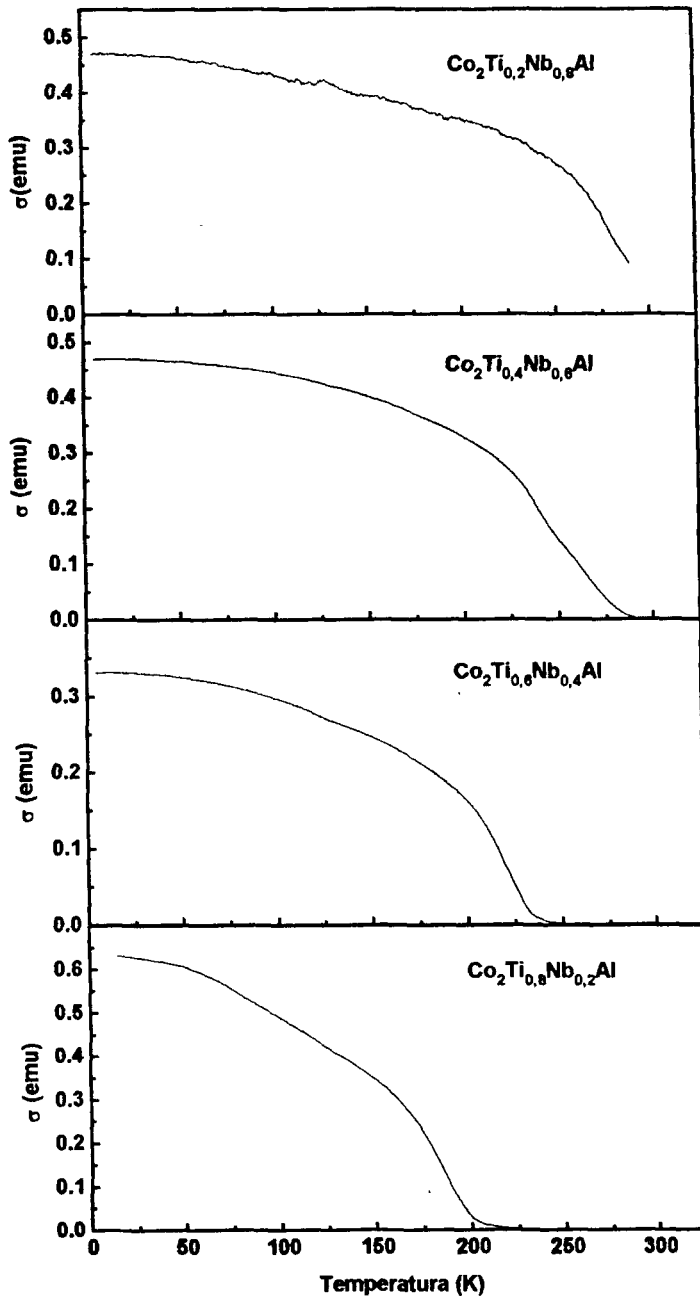


Figura 6.6: Curvas de magnetização para a liga $\text{Co}_2\text{TixNb}_{(1-x)}\text{Al}$

As medidas na fase paramagnética foram feitas na temperatura de 485 K para liga $\text{Co}_2\text{T}_{0,2}\text{Nb}_{0,8}\text{Al}$, e para as outras ligas que compõem a série na temperatura ambiente (293K). A medida na fase ferromagnética foi feita na temperatura de

77 K. Todas ligas quaternárias estudadas neste trabalho não foram medidas na fase ferromagnética com a aplicação de campo magnético externo. Tal procedimento foi adotado em virtude de todas as ligas de Heusler baseadas no Co, especificamente para $x=0$ ou $x=1$, no sítio do ^{181}Ta apresentarem campo negativo, onde foram medidos os sinais. Sendo assim, seria razoável supor que para as ligas quaternárias o CHM no sítio do ^{181}Ta seja negativo. A figura 6.7 mostra as curvas experimentais de $A_{22}(t)$ na fase paramagnética e fase ferromagnética. As medidas efetuadas na fase ferromagnética foram ajustadas com a curva teórica da equação 5.5. Os resultados dos ajustes são apresentados na tabela 6.1.

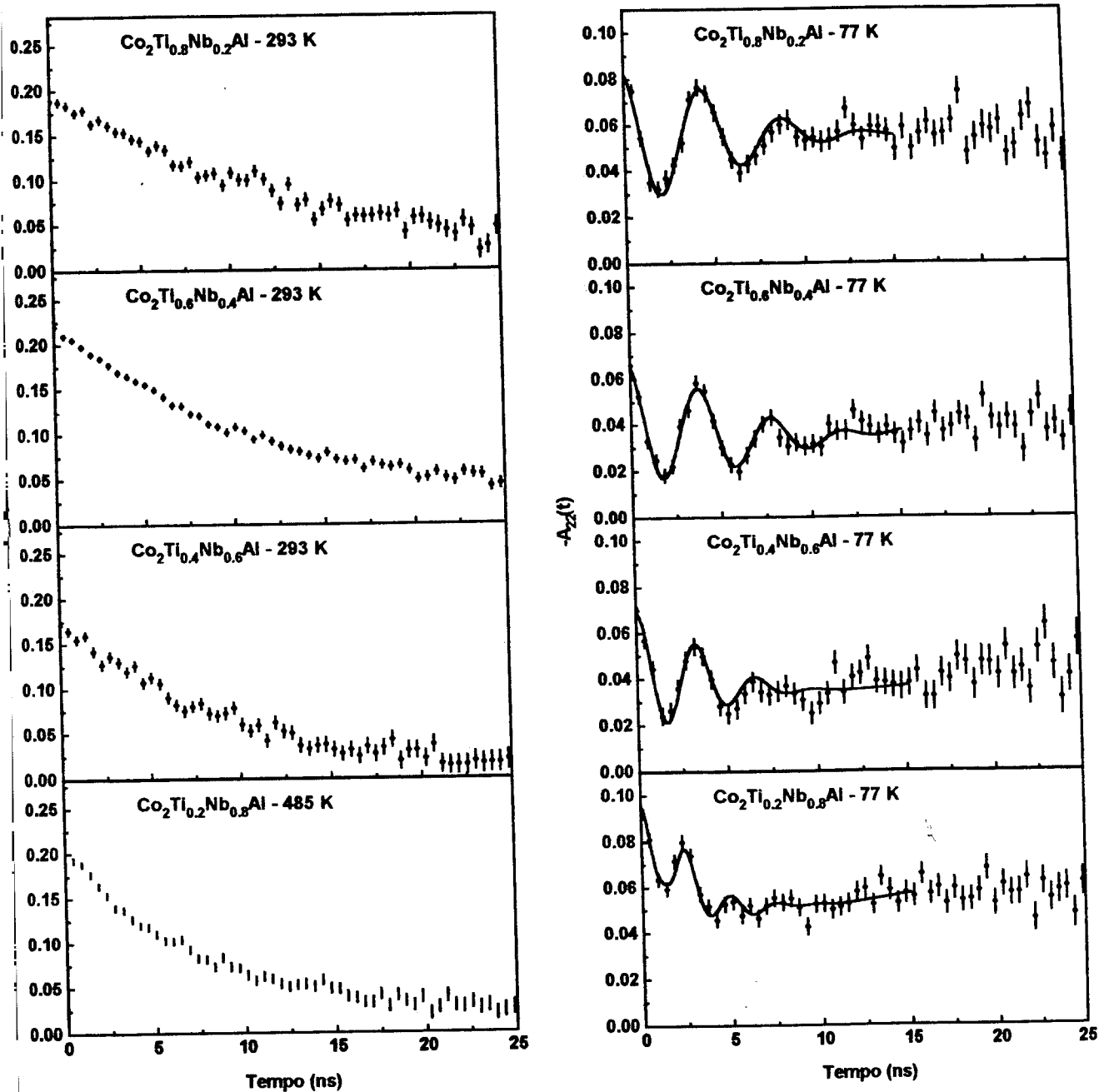


Figura 6.7: Curvas de $A_{22}(t)$ para a liga $\text{Co}_2\text{Ti}_x\text{Nb}_{(1-x)}\text{Al}$

6.2.5. Liga $\text{Co}_2\text{Ti}_x\text{V}_{(1-x)}\text{Al}$

Esta série de ligas também não apresentam informações na literatura relativas a temperatura de Curie e magnetização. As medidas de magnetização na faixa de 4 a 290 K foram realizadas na UFRGS. Para a liga $\text{Co}_2\text{Ti}_{0,4}\text{V}_{0,6}\text{Al}$ não foi determinado o valor da temperatura de Curie, pois o sistema utilizado cobre até 290K. A T_c desta liga deve ser ~ 288 K. Nesta temperatura a magnetização cai para 0,0002 emu. Para liga $\text{Co}_2\text{Ti}_{0,2}\text{V}_{0,8}\text{Al}$ a medida de T_c foi feita no IFUSP. A figura 6.8 mostra as curvas de magnetização. Os valores de T_c e do momento magnético localizado no Co são apresentados na tabela 6.1.

A medida na fase paramagnética da liga $\text{Co}_2\text{Ti}_{0,2}\text{V}_{0,8}\text{Al}$ foi feita na temperatura de 475 K, e na temperatura de 293 K para outras ligas da série. A medida na fase ferromagnética foi à 77 K. A figura 6.9 mostra os resultados experimentais para as curvas de $A_{22}(t)$ ajustadas com a equação 5.5. Os resultados dos ajustes estão na tabela 6.1.

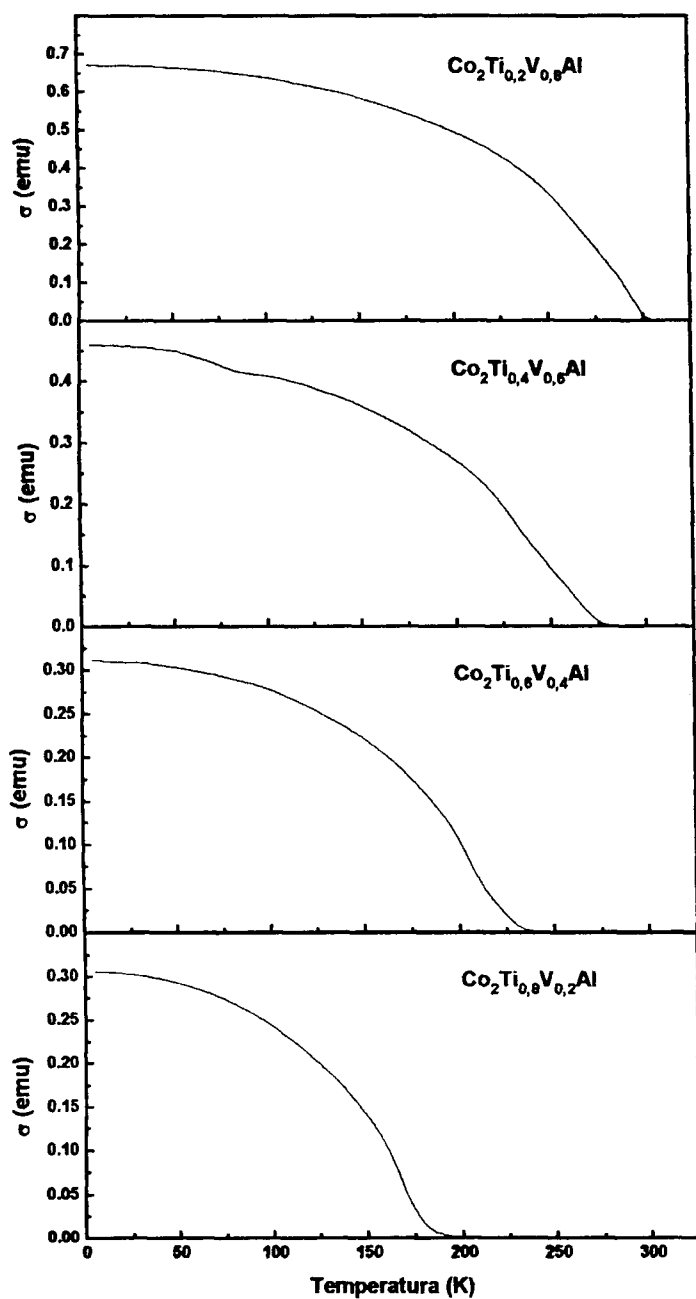


Figura 6.8: Curva de magnetização para a liga $\text{Co}_2\text{Ti}_x\text{V}_{(1-x)}\text{Al}$

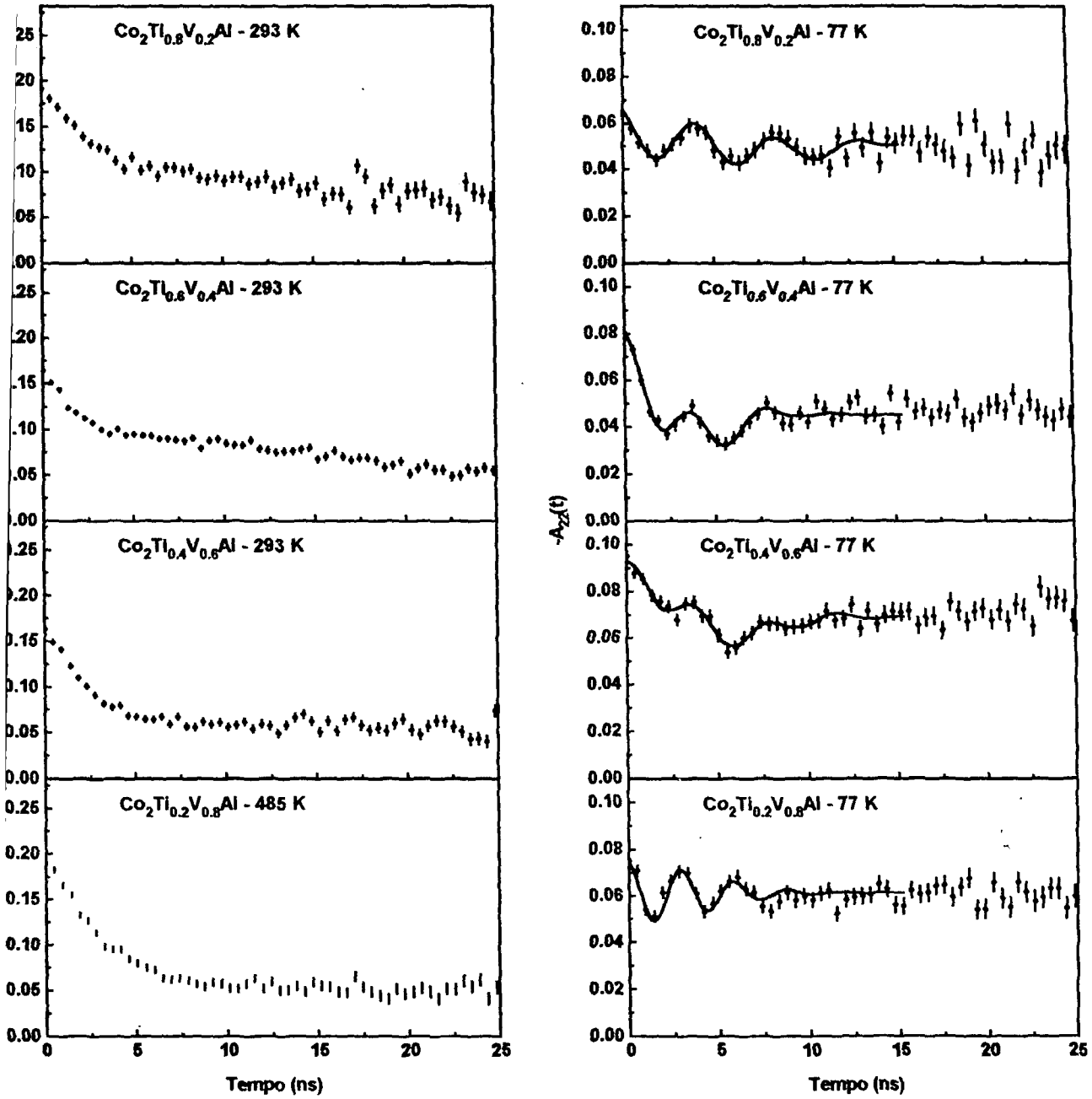


Figura 6.9: Curva de $A_{22}(t)$ para a liga $\text{Co}_2\text{Ti}_x\text{V}_{(1-x)}\text{Al}$

6.2.6. Liga $\text{Co}_2\text{Ti}_x\text{V}_{(1-x)}\text{Sn}$

As medidas na fase paramagnética das ligas $\text{Co}_2\text{Ti}_x\text{V}_{(1-x)}\text{Sn}$ foram realizadas em duas temperaturas. Para $x=0,6$ e $x=0,8$ a curva de $A_{22}(t)$ foi obtida na temperatura de 525 K e para $x=0,2$ e $x=0,4$ as medidas foram realizadas na temperatura de 293 K. A medida na fase ferromagnética foi feita na temperatura de 77 K. A figura 6.10 mostra as curvas experimentais de $A_{22}(t)$ na fase paramagnética e fase ferromagnética. O resultado dos ajustes feitos para curvas de $A_{22}(t)$ na fase ferromagnética estão na tabela 6.1.

6.2.7. Liga $\text{Co}_2\text{V}_x\text{Cr}_{(1-x)}\text{Al}$

As medidas na fase paramagnética para esta série de ligas, foram realizadas na temperatura de 525 K. Este valor foi escolhido porque a liga com $x=0,4$ apresenta o maior valor de T_c (350 K)[12]. As medidas na fase ferromagnética foram realizadas na temperatura de 77 K. Os ajustes que foram obtidos para as curvas experimentais de $A_{22}(t)$ com a função teórica podem ser vistos na figura 6.11 e os resultados destes ajustes na tabela 6.1.

Valores dos CHM obtidos para as ligas medidas

Para se ter uma visão mais ampla, os resultados foram compilados na tabela 6.1, que mostra os valores de momento magnético, T_c , frequência de Larmor e os respectivos CHM obtidos para cada liga estudada. Para algumas ligas estudadas ocorre a presença de mais de um sítio.

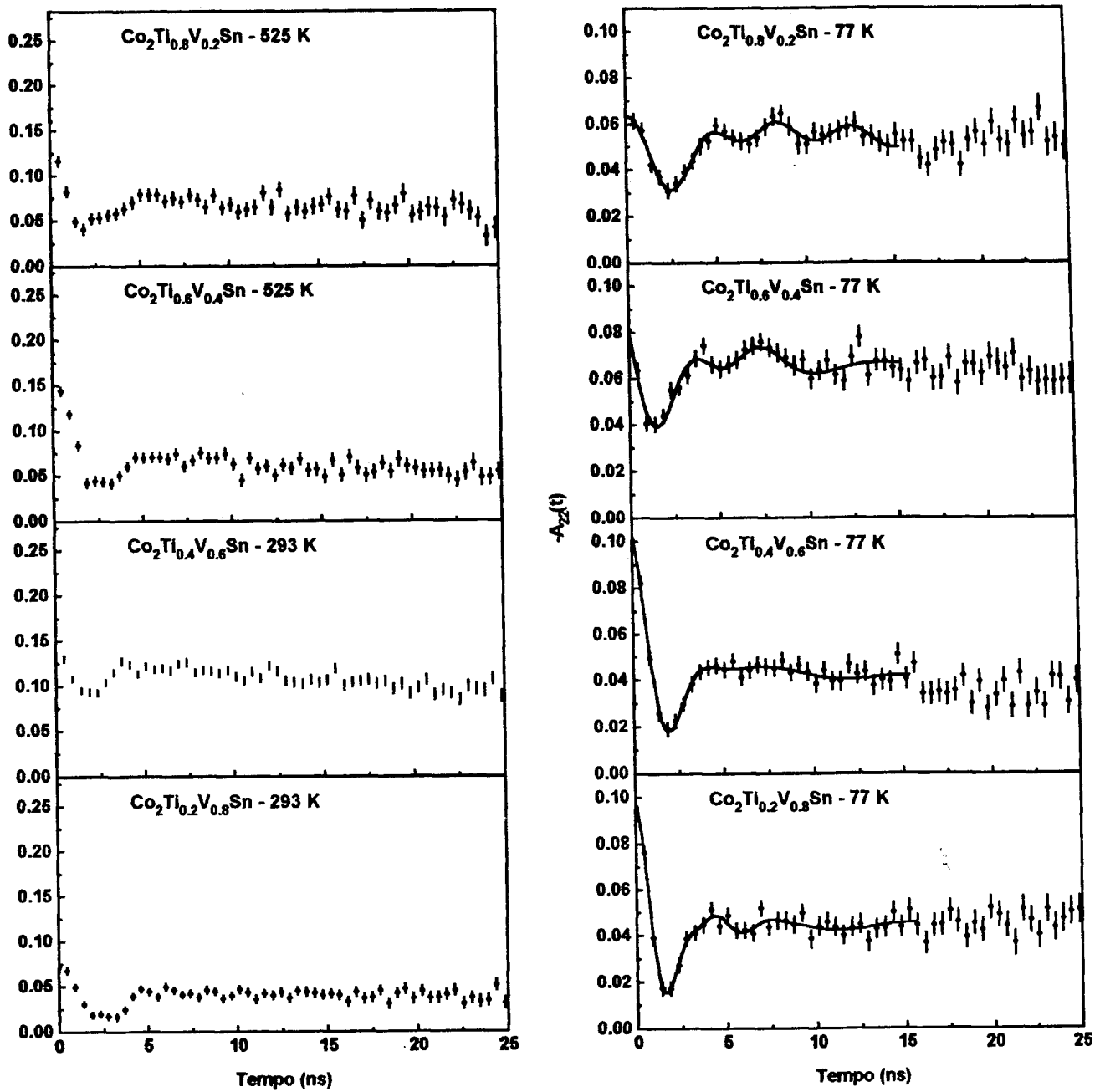


Figura 6.10: Curva de $A_{22}(t)$ para a liga $\text{Co}_2\text{Ti}_x\text{V}_{(1-x)}\text{Sn}$.

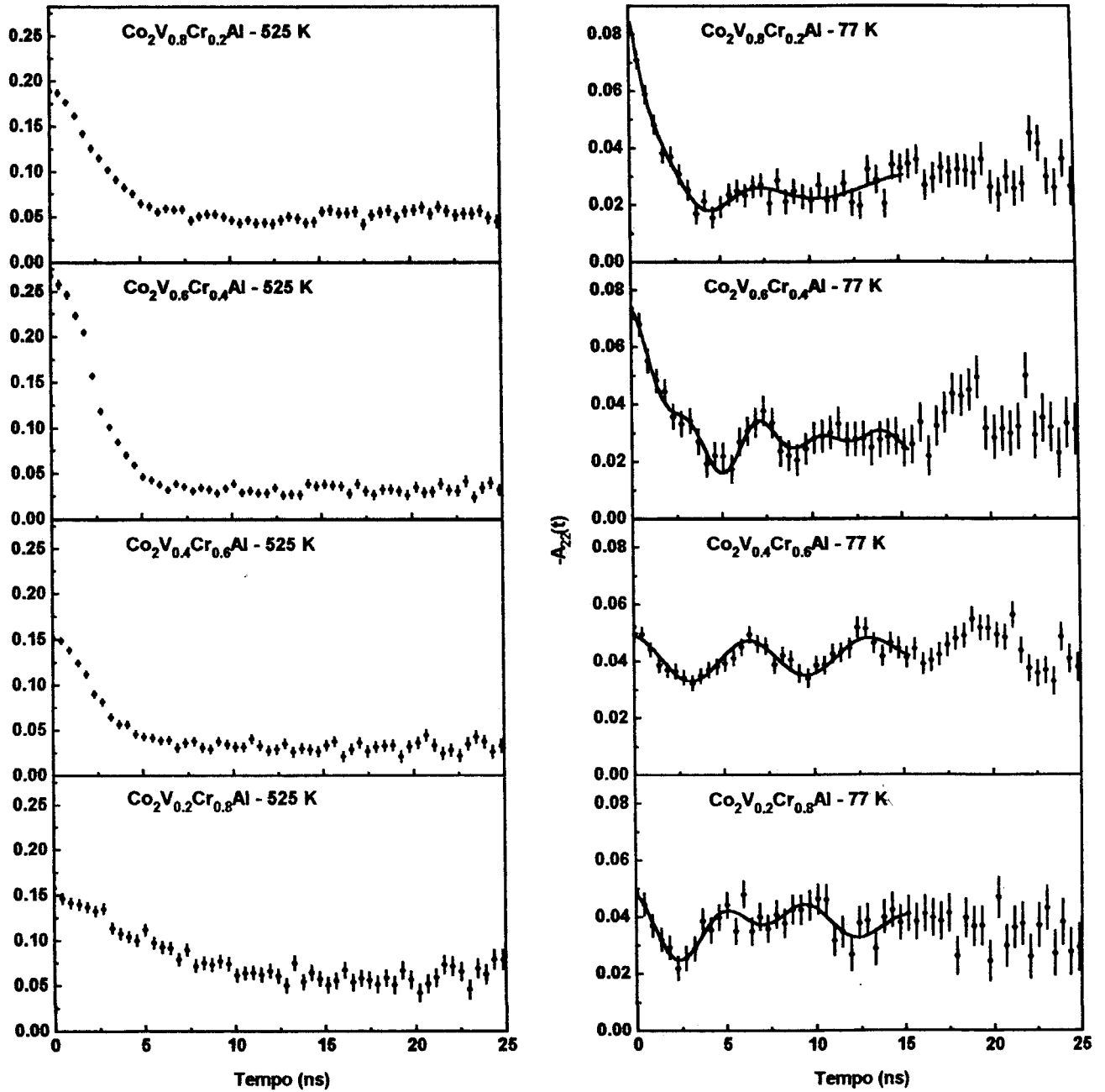


Figura 6.11: Curva de $A_{22}(t)$ para liga $\text{Co}_2\text{V}_x\text{Cr}_{(1-x)}\text{Al}$

Capítulo 7

Análise e discussão dos resultados

A análise e discussão dos resultados experimentais será feita em duas etapas. Na primeira etapa serão abordadas as informações relativas às ligas Co_2TaAl e Co_2CrAl , onde os resultados são comparados e analisados na ótica da sistemática existente para outras ligas baseadas no Co. A seguir, será feita a discussão dos resultados das ligas quaternárias.

7.1. Ligas Co_2TaAl e Co_2CrAl

Os resultados experimentais das ligas Co_2TaAl e Co_2CrAl são apresentados na tabela 7.1 e indicam que:

Tabela 7.1: Valores do CHM para as ligas Co_2TaAl e Co_2CrAl .

| liga | Parâmetro de rede a (Å) | μ_{Co} (μ_B) | T_c (K) | $H_{T_a}(77K)$ (kOe) | H_{T_a}/μ_{Co} (kOe/ μ_B) | H_{T_a}/T_c (kOe/K) |
|--------------------------|-------------------------|-------------------------------|-----------|----------------------|---|-----------------------|
| Co_2TaAl | 5.93 | 0,75 | 260 | -156 ± 7 | -208 ± 30 | -0,60 |
| Co_2CrAl | 5.89 | 0,78 | 334 | -124 ± 5 | -159 ± 23 | -0,37 |

1. O campo hiperfino magnético no sítio do ^{181}Ta é negativo.
2. O CHM reduzido diminui em valor absoluto quando Y muda do grupo VB para o grupo VIB.

Para uma análise mais ampla, na tabela 7.2 apresentamos os resultados de medidas anteriores de CHM no sítio do ^{181}Ta das ligas de Heusler do tipo Co_2YZ , $\text{Y} \neq \text{Mn}$.

Os dados apresentados na tabela 7.2 indicam que:

Tabela 7.2: Valores dos CHM e outras propriedades para as ligas de Heusler do tipo Co_2YZ .

| liga | Parâmetro de rede a (Å) | T_c (K) | μ_{Co} (μ_B) | $H_{T_a}(77\text{K})$ (kOe) | H_{T_a}/μ_{Co} (kOe/ μ_B) | H_{T_a}/T_c (kOe/K) |
|--------------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------------|-----------------------------|---|-----------------------|
| Co_2TiAl | 5,85 ^(a) | 138(2) ^(a) | 0,35(0,1) ^(a) | -143 ^(h) | -409(117) | -1,04 |
| Co_2TiGa | 5,85 ^(a) | 130(2) ^(a) | 0,40(0,1) ^(a) | (-159) ^(h) | (-398)(99) | (-1,22) |
| Co_2TiSi | 5,74 ^(a) | 375(4) ^(a) | 0,55(0,1) ^(a) | -287(2) ^(j) | -522(95) | -1,03 |
| Co_2TiGe | 5,83 ^(a) | 386(4) ^(a) | 0,89 ^(a) | -312(6) ^(j) | -351(39) | -0,80 |
| Co_2TiSn | 6,07 ^(a) | 371 ^(d) | 1,03 ^(a) | (-480) ^(h) | (-466)(45) | (-1,30) |
| Co_2ZrAl | 6,08 ^(b) | 178 ^(c) | 0,30(0,1) ^(b) | -184 ^(h) | -613(204) | -1,03 |
| Co_2ZrSn | 6,25 ^(b) | 448 ^(d) | 0,62(0,1) ^(b) | (-380) ^(h) | (-475)(58) | (-0,85) |
| Co_2HfAl | 6,05 ^(c) | 193(4) ^(b) | 0,40(0,1) ^(b) | -189(4) ^(g) | -473(118) | -0,98 |
| Co_2HfGa | 6,03 ^(b) | 186(3) ^(b) | 0,30(0,1) ^(b) | -213 ^(g) | -710(237) | -1,14 |
| Co_2HfSn | 6,22 ^(b) | 394(4) ^(b) | 0,77(0,1) ^(b) | -421(12) ^(f) | -547(71) | -1,07 |
| Co_2NbAl | 5,94 ^(c) | 383 ^(c) | 0,67 ^(c) | (-138(4)) ⁽ⁱ⁾ | (-206(31)) | (-0,36) |
| Co_2NbGa | 5,95 ^(c) | - | 0,70 ^(c) | -135(2) ^(j) | -193(28) | - |
| Co_2VAl | 5,77 ^(b) | 310(4) ^(b) | 0,92 ^(b) | -116(4) ⁽ⁱ⁾ | -126(14) | -0,37 |
| Co_2VGa | 5,78 ^(b) | 352 ^(c) | 1,05(0,1) ^(b) | (-218(6)) ^(j) | -208(20) | -0,62 |
| Co_2VSn | 5,98 ^(d) | 95 ^(d) | 0,60 ^(d) | (-108(2)) ^(j) | (-180(30)) | (-1,14) |
| Co_2ScGa | 6,17 ^(f) | - | 0,25 ^(f) | (-90(2)) ^(f) | (-360(169)) | - |
| Co_2ScSn | 6,19 ^(e) | 268 ^(e) | 0,55 ^(e) | -188(3) ^(f) | -342(62) | -0,70 |

(a) Ref. [17] (b) Ref. [18] (c) Ref. [60] (d) Ref. [68] (e) Ref. [69]
 (f) Ref. [70] (g) Ref. [71] (h) Ref. [72] (i) Ref. [73] (j) Ref. [74]

- O CHM sobre o núcleo de ^{181}Ta no sítio dos metais de transição não magnéticos é negativo (onde os sinais foram medidos).

- Os valores de CHM reduzidos H_{Ta}/μ_{Co} não variam de um maneira muito significativa quando o elemento Y pertence ao mesmo grupo da tabela periódica.
- Os CHM reduzidos aumentam, em valor absoluto, quando Y passa do grupo III-B ($\sim - 350 \text{ kOe}/\mu_B$) para o grupo IV-B ($\sim - 500 \text{ kOe}/\mu_B$), diminuindo em valor absoluto quando Y muda para o grupo V-B ($\sim - 190 \text{ kOe}/\mu_B$).

Os resultados deste trabalho indicam que o valor do campo reduzido para liga Co_2TaAl ($-208 \text{ kOe}/\mu_B$) se encaixa perfeitamente na sistemática observada anteriormente, uma vez que esta liga apresenta elemento Y do grupo VB. Uma nova liga foi medida com elemento Y do grupo de transição VIB e o valor do CHM reduzido ($-159 \text{ kOe}/\mu_B$) mostra que a sistemática observada é mantida, ou seja, o aumento do número de elétrons de condução está relacionado com a diminuição em valor absoluto do campo reduzido. Os resultados mostram portanto que o CHM atuando no sítio Y tem uma forte dependência da natureza química do próprio elemento Y.

Um comportamento muito similar também é observado para CHM medidos por espectroscopia Mössbauer no sítio Z, utilizando ^{119}Sn como núcleo de prova nas ligas Co_2YZ . A tabela 7.3 mostra a compilação de diversos resultados de CHM no sítio Z. O CHM reduzido comporta-se da seguinte maneira:

- $\sim + 73 \text{ kOe}/\mu_B$ quando Y pertence ao grupo III-B em ligas do tipo Co_2YSn .
- $\sim + 100 \text{ kOe}/\mu_B$ quando Y pertence ao grupo IV-B em ligas do tipo Co_2YSn .
- $\sim + 30 \text{ kOe}/\mu_B$ quando Y pertence ao grupo V-B em ligas do tipo Co_2YSn .

Esses resultados revelam que o CHM reduzido no sítio Y e no sítio Z dependem fortemente da configuração eletrônica externa do elemento Y. Este comportamento é observado de uma maneira mais clara na figura 7.1, onde está plotado o CHM reduzido no sítio Y e no sítio Z em função da configuração eletrônica externa do elemento de transição Y. A figura 7.1 mostra que H_{Sn}/μ_{Co} e H_{Ta}/μ_{Co} seguem a mesma tendência de aumento do campo com o aumento da densidade de elétrons de condução. Por exemplo, o CHM reduzido no sítio do Sn aumenta de $\sim + 70 \text{ kOe}/\mu_{Co}$ ($Y = \text{Sc}$) para $\sim + 100 \text{ kOe}/\mu_{Co}$ ($Y = \text{Ti, Zr, Hf}$) nas ligas do tipo Co_2YZ . Para esta mesma família de ligas o CHM reduzido no sítio do Ta aumenta

Tabela 7.3: Valores de CHM no sítio do Sn em ligas de Heusler do tipo Co_2YZ .

| liga | Parâmetro de rede a (Å) | T_c (K) | μ_{Co} (μ_B) | $H_{\text{Sn}}(4, 2K)$ (kOe) | $H_{\text{Sn}}/\mu_{\text{Co}}$ (kOe/ μ_B) | H_{Sn}/T_c (kOe/K) |
|--------------------------|-------------------------|--------------------|-------------------------------|------------------------------|---|-----------------------------|
| Co_2ScSn | 6,19 ^(a) | 268 ^(a) | 0,55 ^(a) | +40 ^(a) | +73(13) | +0,15 |
| Co_2TiSn | 6,07 ^(b) | 371 ^(d) | 1,03(0,1) ^(b) | +83(1) ^(e) | +81(8) | +0,22 |
| Co_2ZrSn | 6,25 ^(c) | 448 ^(d) | 0,62(0,1) ^(c) | +88 ^(f) | +110(14) | +0,22 |
| Co_2HfSn | 6,22 ^(c) | 394 ^(c) | 0,77(0,1) ^(c) | +106(2) ^(e) | +138(18) | +0,27 |
| Co_2VSn | 5,98 ^(d) | 95 ^(d) | 0,60 ^(d) | +7(1) ^(g) | +12(3) | +0,09 |
| Co_2NbSn | 6,15 ^(c) | 105 ^(d) | 0,26(0,1) ^(c) | +15(1) ^(e) | +58(15) | +0,13 |

(a) Ref. [69] (b) Ref. [17] (c) Ref. [18] (d) Ref. [68] (e) Ref. [76]
 (f) Ref. [75] (g) Ref. [11]

de $\sim - 350 \text{ kOe}/\mu_{\text{Co}}$ ($Y = \text{Sc}$) para $\sim - 510 \text{ kOe}/\mu_{\text{Co}}$ ($Y = \text{Ti, Zr, Hf}$). Porém quando Y pertence ao grupo VB da tabela periódica ($Y = \text{V, Nb, Ta}$) tanto no sítio do Sn como no sítio do Ta observa-se um comportamento anômalo a esta tendência, pois ocorre uma queda no valor do CHM reduzido. Por exemplo, o $H_{\text{Sn}}/\mu_{\text{Co}}$ é $\sim + 30 \text{ kOe}/\mu_{\text{Co}}$ e $H_{\text{Ta}}/\mu_{\text{Co}}$ é $\sim - 200 \text{ kOe}/\mu_{\text{Co}}$ ($Y = \text{V, Nb, Ta}$). Esta anomalia continua existindo para Y do grupo VIB. Neste caso o valor do campo reduzido é $\sim - 160 \text{ kOe}/\mu_{\text{Co}}$ ($Y = \text{Cr}$) no sítio do Ta.

Diante da análise apresentada, verifica-se que o resultado de CHM reduzido obtido para a liga Co_2TaAl segue a sistemática já observada em trabalhos anteriores[70, 71, 72, 73, 74], e para liga Co_2CrAl o valor de CHM reduzido diminui com o aumento da densidade de elétrons de condução, comprovando assim a sistemática existente de campos.

Um outro fato bastante interessante é a razão entre os valores médios dos campos reduzidos do Ta sobre o campo reduzido do Sn para as ligas de Heusler contendo elementos dos grupos III-B, IV-B e V-B é dentro do erro experimental praticamente o mesmo. O valor entre estas razões é:

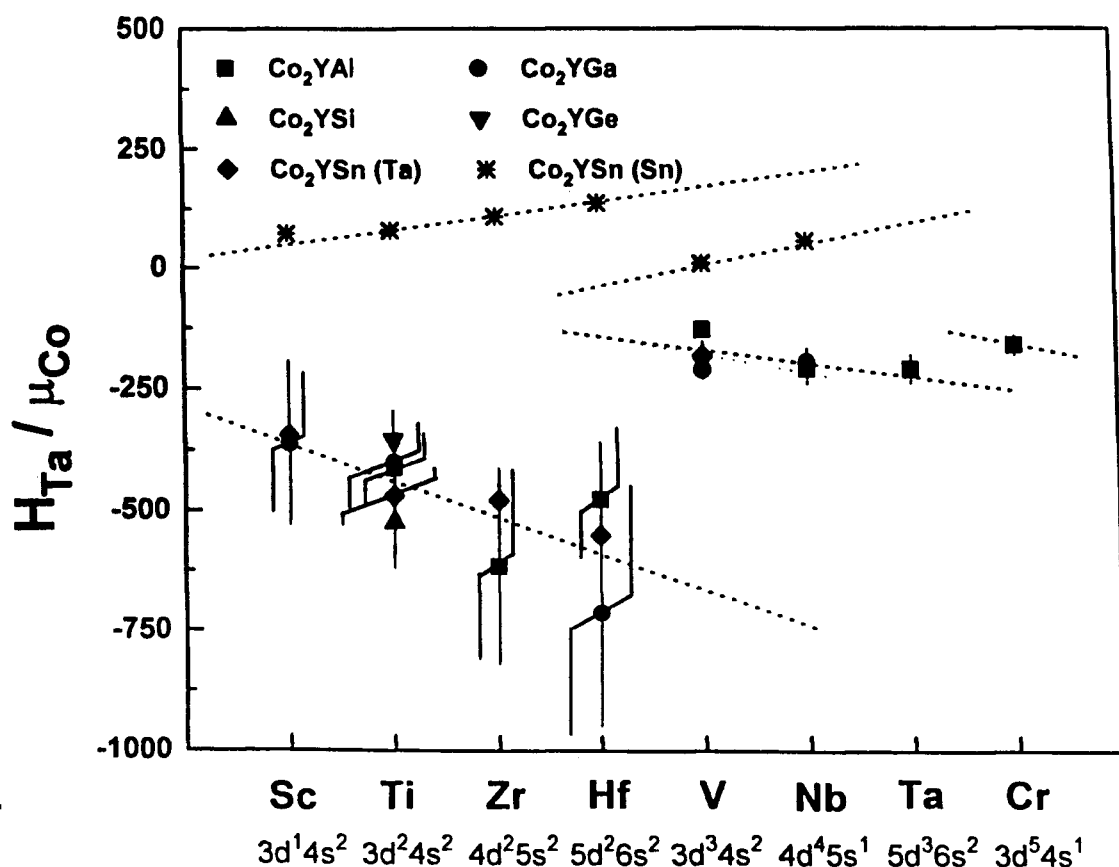


Figura 7.1: Curva $H/\mu_{Co} \times$ elemento de transição Y

$$\frac{H_{Ta}/\mu_{Co}, Y = III B}{H_{Sn}/\mu_{Co}, Y = III B} \approx \frac{H_{Ta}/\mu_{Co}, Y = IV B}{H_{Sn}/\mu_{Co}, Y = IV B} \approx \frac{H_{Ta}/\mu_{Co}, Y = V B}{H_{Sn}/\mu_{Co}, Y = V B} \approx 5$$

A sistemática observada sugere que os mecanismos que produzem os CHM no sítio do Sn ou no sítio do Ta, a menos da diferença de sinal, sejam os mesmos.

Como foi mencionado no capítulo III, os modelos utilizados para explicar a sistemática de CHM observada foram desenvolvidos basicamente para explicar o CHM no Sn, medido no sítio Z das ligas de Heusler X_2MnZ , $Y \neq Co$. De acordo com estes modelos[29, 30, 31, 32, 33], o campo hiperfino magnético é produzido pela polarização dos spins dos elétrons de condução induzida pelo momento magnético localizado no átomo de Mn.

O modelo de Jena-Geldart considera que o aumento do campo no sítio do Sn é devido ao aumento da densidade de elétrons de condução. Este modelo consegue explicar bem o comportamento do CHM para as ligas do tipo X_2MnZ ($X = Ni, Pd, Cu$) [29, 30, 31]. Para as ligas de Heusler baseadas no Co, o CHM no sítio do Sn aumenta em valor absoluto quando Y muda do grupo IIIB para o grupo IVB, porém quando Y muda do grupo IVB para o grupo VB o valor do campo diminui com o aumento da densidade de elétrons de condução. Para este sistema, o modelo de Jena-Geldart não consegue explicar o comportamento do CHM no sítio do Sn [11, 37, 77, 78].

O modelo de Bladin-Campbell considera que as ligas de Heusler são constituídas por uma matriz não magnética com impurezas magnéticas e não magnéticas. O modelo considera que a interação entre os spins dos elétrons da banda de condução com o spin do íon magnético induz uma oscilação na densidade de elétrons de condução, que é espalhada pelo potencial da impureza não magnética provocando uma densidade líquida de spin no núcleo do sítio não magnético.

O cálculo da polarização $p(r_i)$ dos elétrons da banda de condução para uma impureza localizada a uma distância r_i do sítio magnético é feita utilizando uma extensão da interação RKKY [32]. Esta interação considera que a perturbação ocorrida na densidade de elétrons de condução é resultante da interação entre elétrons s da banda de condução com elétrons d localizados do íon magnético. A polarização dos elétrons de condução pode ser expressa por:

$$p(r_i) = \frac{1}{r_i^3} \cos(2k_F r_i + 2\delta_0 + \eta) \quad (7.1)$$

onde k_F é o vetor de Fermi expresso em termos do número médio de elétrons de condução por átomo (n_o) e do parâmetro de rede a :

$$k_F = \frac{1}{a} (48\pi^2 n_o)^{1/3} \quad (7.2)$$

O termo $2\delta_0$ leva em conta as perturbações ocorridas na densidade de elétrons de condução provocada pela presença da carga da impureza (Z_v):

$$2\delta_0 = \frac{\pi}{4} (Z_v - n_o) \quad (7.3)$$

Z_v é a valência da impureza. O termo η é um fator de correção pré-assintótico que possui uma dependência radial dada por[29, 33, 37]:

$$\eta(r_i) = \frac{\pi a}{4r_i} \quad (7.4)$$

Desta forma, o CHM para impureza não magnética é expresso como uma soma de contribuições parciais relativas a vários íons magnéticos[37, 79]:

$$H = A \sum_i \mu(r_i) p(r_i) \quad (7.5)$$

onde A é a constante de acoplamento hiperfino que representa a intensidade do acoplamento entre os elétrons de condução s e o núcleo, $\mu(r_i)$ o momento magnético de um átomo localizado na posição r_i [80].

Para as ligas de Heusler baseadas no Mn, onde o átomo magnético é segundo vizinho do sítio Z , η é considerado igual a $\pi/2$ [33, 37]. Para as ligas de Heusler baseadas no Co, Yehia et al[81] sugeriram que η deva ser igual a π , pois neste caso o átomo magnético é primeiro vizinho no sítio Z . A partir desta escolha, a aplicação do modelo reproduziu muito bem o comportamento do CHM sobre o Sn no sítio Z nas ligas de Heusler baseadas no Co.

No presente trabalho queremos mostrar as tendências gerais do comportamento do CHM para as ligas de Heusler do tipo Co_2YZ , baseadas no Co, e não fazer cálculos específicos para cada liga. Assim a comparação entre os CHM reduzidos e a polarização $p(r_i)$ dos elétrons de condução fornecem uma idéia geral do comportamento dos campos nos diferentes grupos a que Y pertence.

Dunlap et al[37] sugeriram que o número médio de elétrons de condução por átomo para o sistema Co_2YZ pode ser calculado por:

$$n_o = \frac{1}{4} [2(L_{Co} - 2N \downarrow Co + \mu_{Co}) + N_Y + N_Z] \quad (7.6)$$

onde L_{Co} é o número de elétrons das camadas externas do Co, $N \downarrow Co$ é o número de elétrons do Co com spin para baixo, μ_{Co} é o momento magnético localizado sobre o Co e finalmente N_Y e N_Z é o número de elétrons pertencentes à banda de condução devido ao átomo Y e ao átomo Z .

Dunlap e Stroink[11] assumem $N \downarrow Co$ igual a 4,7 e os valores de N_Y iguais a 2 e 4 quando Y pertence aos grupos IVB e VB respectivamente. Com estes valores Dunlap e Stroink obtiveram uma boa correlação entre a diminuição do

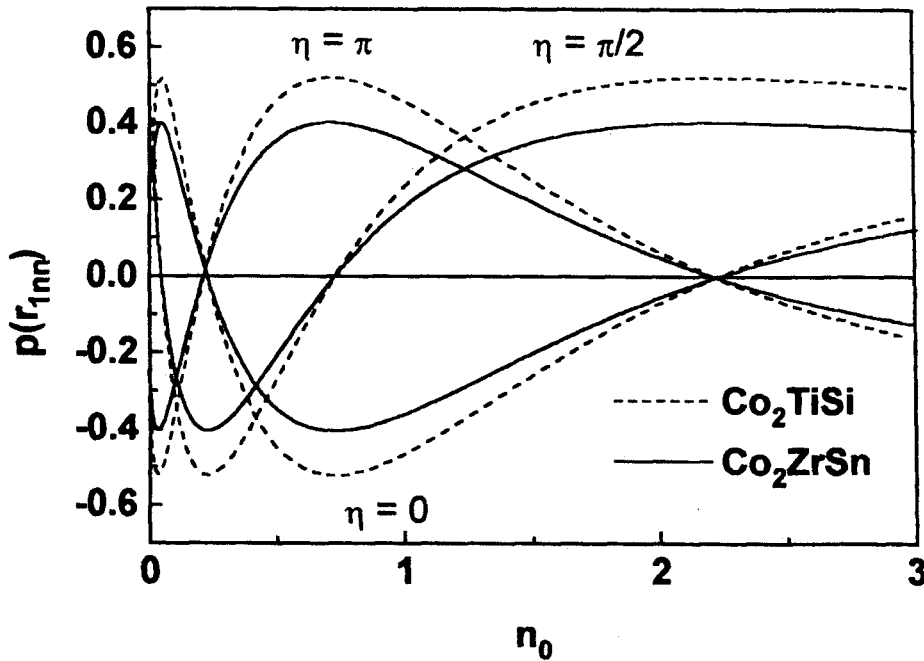


Figura 7.2: Curva de polarização em função de n_0 .

CHM reduzido no Sn (H_{Sn}/μ_{Co}) com o aumento da densidade de elétrons de condução na série de ligas $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$.

No presente trabalho, o cálculo da polarização foi feito escolhendo η de tal forma que o sinal da polarização concorde com o sinal do campo observado experimentalmente. Assim a figura 7.2 mostra os valores da polarização em função de n_0 calculada devido ao primeiro vizinho magnético para três valores de η nas ligas Co_2ZrSn e Co_2TiSi . Estas ligas foram escolhidas da tabela 7.2 por apresentarem o maior e o menor parâmetro de rede. Pela figura, o valor de η que satisfaz à condição de polarização negativa é $\eta = 0$, para uma faixa de n_0 entre 0,3 e 2,0. Este intervalo de n_0 é razoável para as ligas de Heusler baseadas no Co[11, 39, 81].

A figura 7.3 mostra a curva de polarização dos elétrons de condução $p(r_i)$ para algumas ligas de Heusler. A polarização foi calculada até o oitavo vizinho magnético segundo a equação 7.5 em função de n_0 com $\eta = 0$. Em todos os casos a polarização é negativa para n_0 na faixa de 0,3 a 1,75 elétrons por átomo.

A escolha de n_0 para uma liga é difícil de ser feita, assim Görlich et al[39] sugeriram que o valor de n_0 deva ser tratado como um parâmetro livre. Desta

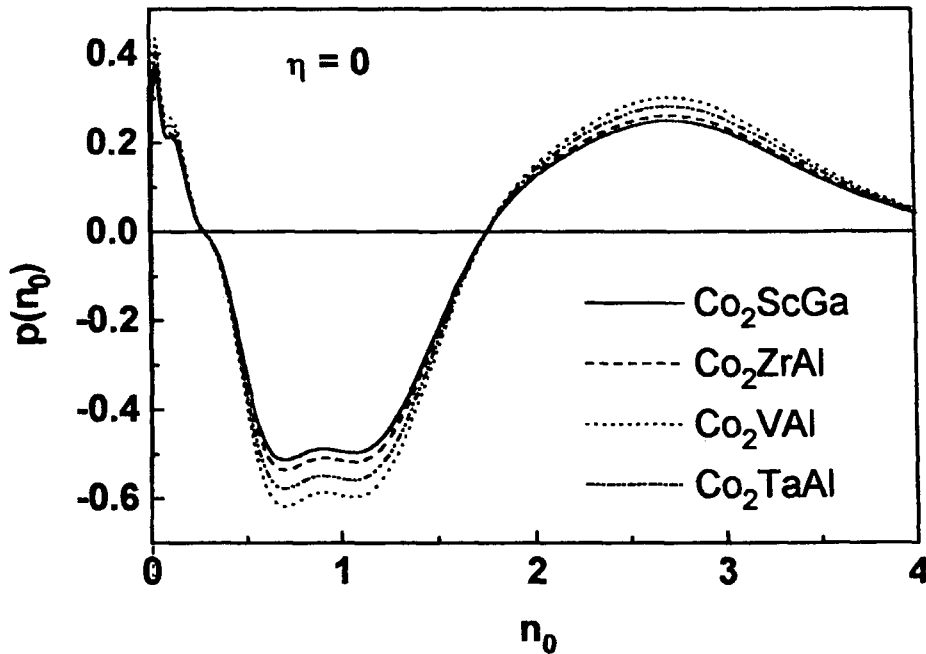


Figura 7.3: Curva de polarização dos elétrons de condução para ligas de Heusler

forma, os valores escolhidos de n_0 foram tais que reproduzissem o comportamento geral de CHM em função da natureza química do elemento Y, ou seja, o aumento do CHM com aumento da densidade de elétrons de condução[82]. Os dados apresentados na figura 7.3 permitem escolher valores de n_0 que reproduzem muito bem o comportamento da polarização com o valor de campo determinado experimentalmente.

Considerando que o valor do CHM reduzido no ^{181}Ta não depende da natureza química do elemento Z, na tabela 7.4 são apresentados os valores médios do CHM reduzido no Ta, δ_0 , k_F e a polarização $p(r_i)$ considerando o mesmo Y para diferentes Z.

A figura 7.4 mostra o valor da polarização média e o CHM reduzido médio experimental em função do elemento de transição Y. Pela figura verifica-se que o cálculo da polarização está em acordo com os valores experimentais. Deve ser ressaltado aqui que a forma geral do comportamento teórico é fortemente dependente do valor de n_0 , que é diferente para cada grupo químico a que Y pertence.

Tabela 7.4: Valores médios do chm reduzido, polarização e dos parametros usados nos cálculos.

| alloy | H_{Ta}/μ_{Co} (av.) (kOe/ μ_B) | n_0 (av.) | δ_0 (av.) | k_F (av.) Å^{-1} | Σp (av.) Å^{-3} |
|----------------------|--|----------------|---------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| Co ₂ ScZ | -361(78) | 0.49 | 1.77 | 1.02 | -0.319 |
| Co ₂ TiZ | -429(42) | 0.51 | 1.77 | 1.06 | -0.384 |
| Co ₂ ZrZ | -544(106) | 0.61 | 1.72 | 1.07 | -0.485 |
| Co ₂ HfZ | -577(111) | 0.63 | 1.72 | 1.10 | -0.517 |
| Co ₂ VZ | -171(13) | 1.59 | 1.34 | 1.56 | -0.153 |
| Co ₂ NbZ | -200(21) | 1.55 | 1.35 | 1.52 | -0.188 |
| Co ₂ TaAl | -208(47) | 1.55 | 1.35 | 1.52 | -0.190 |
| Co ₂ CrAl | -156(42) | 1.60 | 1.34 | 1.55 | -0.139 |

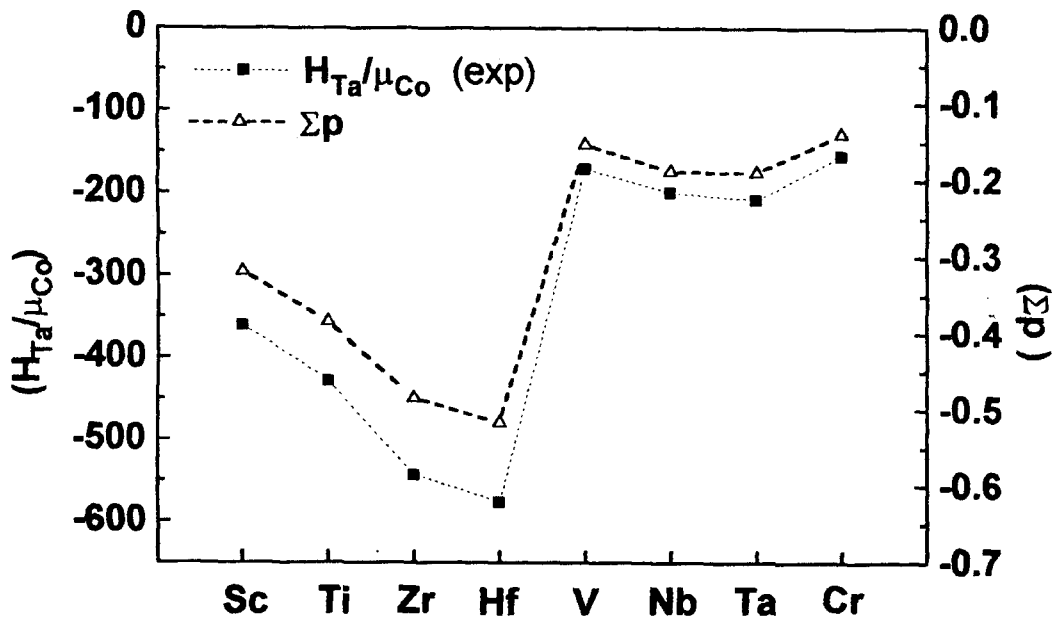


Figura 7.4: Polarização média e CHM reduzido médio em função de Y.

7.2. Ligas do tipo $\text{Co}_2\text{Y}_{1-x}^1\text{Y}_x^2\text{Z}$

O resultado das ligas de Heusler do tipo $\text{Co}_2\text{Y}_{1-x}^1\text{Y}_x^2\text{Z}$, estão resumidos na tabela 7.5. Como a análise por difração de raio-X não revelou a presença de outras fases atribuímos para as ligas, onde foram observados mais de uma frequência magnética, a presença de outros sítios ocupados pelo núcleo de prova.

Os resultados do campo hiperfino magnético no ^{181}Ta no sítio Y das ligas $\text{Co}_2\text{Y}_{1-x}^1\text{Y}_x^2\text{Al}$, onde $\text{Y}^1 = \text{Ti}$ e $\text{Y}^2 = \text{V}$, Nb mostram que o campo aumenta gradualmente em valor absoluto com o aumento da concentração de elétrons de condução para $0 \leq x \leq 0,8$ e diminuem para $x = 1$. No sistema $\text{Co}_2\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Al}$ a variação no valor do campo em função da concentração x é similar porém, menos acentuada atingindo um valor máximo em torno de 80% da concentração de Y^2 . Para as ligas onde $\text{Z} = \text{Sn}$, os resultados indicam que o CHM diminui bruscamente em valor absoluto quando $x = 0$ muda para $x = 0,2$. Para valores entre $0,2 \leq x \leq 1,0$ o CHM também diminui em valor absoluto porém é menos acentuada. A figura 7.5 mostra o comportamento do CHM no ^{181}Ta em função do aumento da concentração Y_x^2 . A linha que une os pontos é um guia visual.

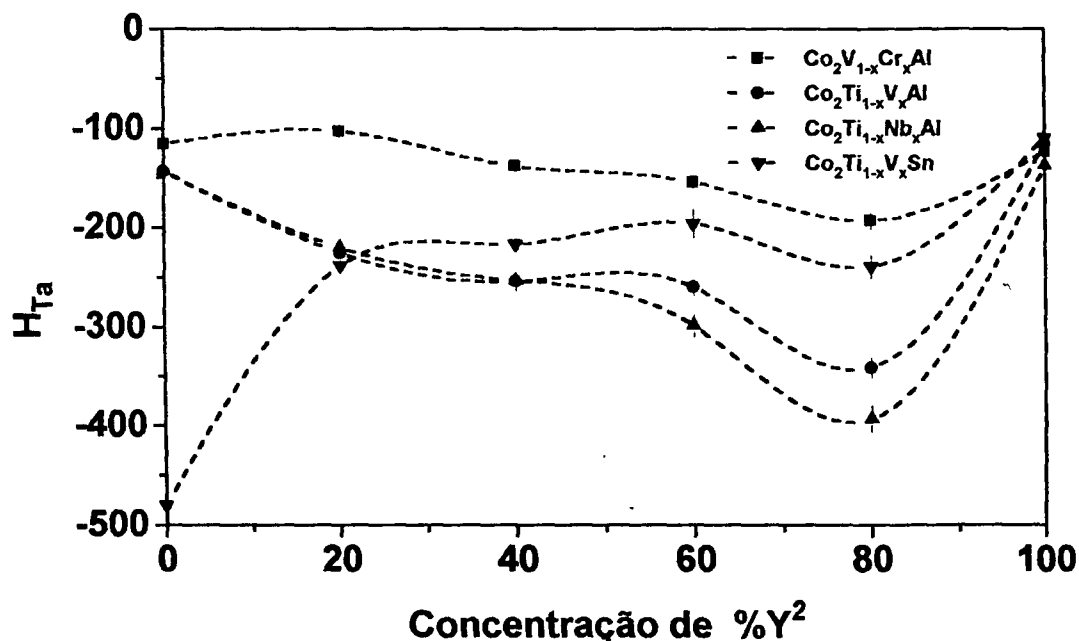


Figura 7.5: Campo hiperfino magnético em função da concentração x .

Tabela 7.5: Valores: (μ_{Co}), T_c , (ω_L), CHM e CHM reduzido.

| liga | μ_{Co} (μ_B) | T_c (K) | ω_L (Mrad/s) | H_{Ta} (77 K) (kOe) | H_{Ta}/μ_{Co} (kOe/ μ_B) |
|--------------------------|---------------------------|------------------|------------------------|--------------------------|--------------------------------------|
| $Co_2Ti_{0,2}Nb_{0,8}Al$ | $0,94 \pm 0,02$ | $327 \pm 0,5$ | 2448 ± 85 | -393 ± 14 (72%) | -418 ± 17 |
| | | | 331 ± 16 | -53 ± 3 (28%) | -56 ± 3 |
| $Co_2Ti_{0,4}Nb_{0,6}Al$ | $0,77 \pm 0,01$ | (290) | 1863 ± 73 | -299 ± 12 | -388 ± 17 |
| $Co_2Ti_{0,6}Nb_{0,4}Al$ | $0,55 \pm 0,01$ | $262 \pm 0,5$ | 1578 ± 38 | -253 ± 6 | -460 ± 14 |
| $Co_2Ti_{0,8}Nb_{0,2}Al$ | $0,56 \pm 0,01$ | $253 \pm 0,5$ | 1368 ± 26 | -220 ± 4 | -393 ± 10 |
| $Co_2Ti_{0,2}V_{0,8}Al$ | $0,97 \pm 0,02$ | $313 \pm 0,5$ | 2120 ± 67 | -340 ± 11 | -351 ± 14 |
| $Co_2Ti_{0,4}V_{0,6}Al$ | $0,68 \pm 0,01$ | (288) | 1621 ± 56 | -260 ± 9 (30%) | -382 ± 14 |
| | | | 434 ± 23 | -70 ± 4 (70%) | -103 ± 6 |
| $Co_2Ti_{0,6}V_{0,4}Al$ | $0,50 \pm 0,01$ | $247 \pm 0,5$ | 1583 ± 65 | -254 ± 10 (40%) | -508 ± 22 |
| | | | 585 ± 33 | -94 ± 5 (60%) | -188 ± 11 |
| $Co_2Ti_{0,8}V_{0,2}Al$ | $0,51 \pm 0,01$ | $207 \pm 0,5$ | 1399 ± 38 | -225 ± 6 | -441 ± 15 |
| $Co_2Ti_{0,2}V_{0,8}Sn$ | 0,88* | | 1488 ± 73 | -239 ± 12 (79%) | -272 ± 34 |
| | | | 2482 ± 249 | -399 ± 40 (21%) | -453 ± 69 |
| $Co_2Ti_{0,4}V_{0,6}Sn$ | 0,91* | | 805 ± 35 | -129 ± 6 (3%) | -142 ± 17 |
| | | | 1219 ± 94 | -196 ± 15 (97%) | -215 ± 29 |
| $Co_2Ti_{0,6}V_{0,4}Sn$ | 1,07* | | 1348 ± 52 | -217 ± 8 (60%) | -203 ± 20 |
| | | | 800 ± 36 | -129 ± 6 (40%) | -121 ± 13 |
| $Co_2Ti_{0,8}V_{0,2}Sn$ | 0,98* | | 1484 ± 30 | -238 ± 5 (26%) | -243 ± 25 |
| | | | 990 ± 64 | -159 ± 10 (74%) | -162 ± 19 |
| $Co_2V_{0,2}Cr_{0,8}Al$ | 0,90 [†] | 320 [†] | 1205 ± 54 | -193 ± 9 (63%) | -214 ± 26 |
| | | | 754 ± 31 | -121 ± 5 (37%) | -134 ± 16 |
| $Co_2V_{0,4}Cr_{0,6}Al$ | 0,95 [†] | 345 [†] | 961 ± 21 | -154 ± 3 | -162 ± 17 |
| $Co_2V_{0,6}Cr_{0,4}Al$ | 0,90 [†] | 335 [†] | 862 ± 25 | -138 ± 4 (43%) | -153 ± 18 |
| | | | 284 ± 11 | -46 ± 2 (57%) | -51 ± 6 |
| $Co_2V_{0,8}Cr_{0,2}Al$ | 0,81 [†] | 315 [†] | 644 ± 45 | -103 ± 7 (30%) | -127 ± 18 |
| | | | 240 ± 24 | -39 ± 4 (70%) | -48 ± 8 |

ref.: •[11]; †[12]

Para uma melhor discussão dos resultados, os valores de campos medidos foram

divididos pelo μ_{Co} em cada caso, obtendo-se o chamado campo reduzido, assim os efeitos dos diferentes valores de momento magnético no Co são eliminados. Os valores de CHM reduzidos estão na tabela 7.5, e a figura 7.6 mostra a variação do campo reduzido em função da concentração Y_x^2 para as ligas $Co_2Y_{1-x}^1Y_x^2Z$.

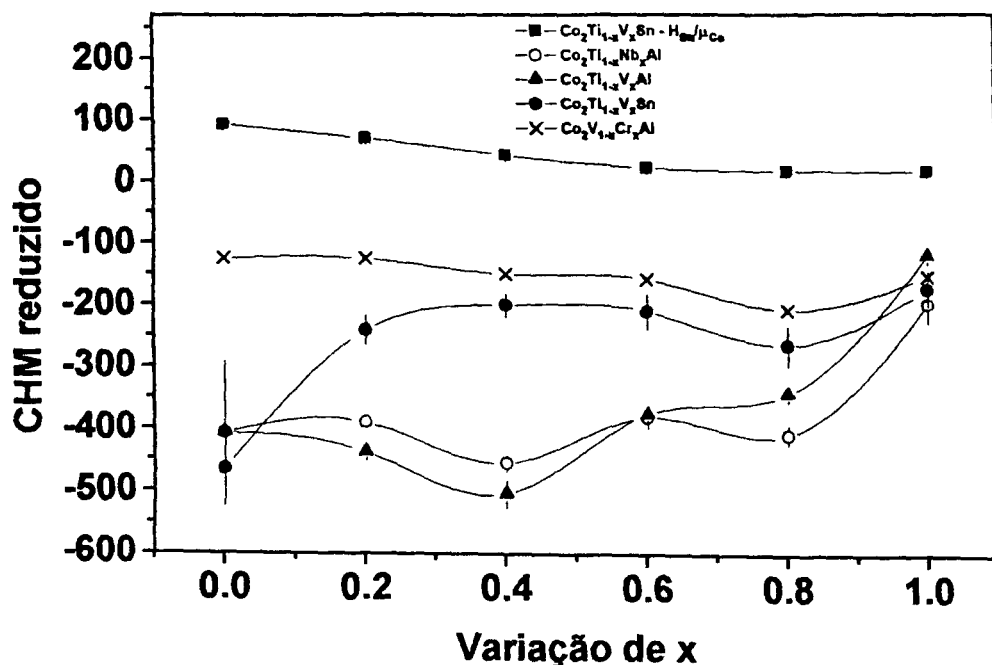


Figura 7.6: Variação do CHM reduzido em função de Y_x^2 nas ligas $Co_2Y_{1-x}^1Y_x^2Z$.

Da figura 7.6 é possível observar que os valores de campo reduzido para o sistema $Co_2Ti_{1-x}V_xAl$ aumenta em valor absoluto para x entre $0 \leq x \leq 0,4$ e entre $0,4 \leq x \leq 1,0$ o CHM reduzido diminui em valor absoluto. Para as ligas do tipo $Co_2Ti_{1-x}Nb_xAl$ a variação do campo reduzido é similar. Para as ligas contendo Cr o campo reduzido é praticamente constante em todo intervalo de x , notando-se apenas um ligeiro aumento no valor absoluto do CHM reduzido para $x = 0,8$.

O CHM reduzido para as ligas $Co_2Ti_{1-x}V_xSn$ diminui bruscamente em valor absoluto quando $x = 0$ muda para $x = 0,2$, tornando-se praticamente constante para $0,2 \leq x \leq 1,0$, porém, em $x = 0,8$ ocorre novamente um aumento no valor do CHM reduzido. Este comportamento é diferente quando comparado com os resultados de espectroscopia Mössbauer obtidos por Dunlap e Stroink[11] no sítio Z sobre o ^{119}Sn . Os autores observaram que o CHM reduzido diminui linearmente para $0 \leq x \leq 0,6$ sendo $0,6 \leq x \leq 0,8$ praticamente constante, aumentando levemente

em $x = 1,0$. Os autores concluíram que a diminuição do CHM reduzido sobre o Sn estaria relacionada com o aumento na densidade dos elétrons de condução causada pelo aumento da concentração de Y^2 . Este comportamento foi demonstrado pelos autores calculando a densidade de elétrons de condução nesta série de ligas para $0 \leq x \leq 1,0$, usando o modelo de Blandin-Campbell[32, 33]. Uma conclusão similar não pode ser tirada para os valores de CHM reduzido nestas ligas no ^{181}Ta , a menos que a densidade de elétrons de condução diminua rapidamente quando $x = 0$ muda para $x = 0,2$, permanecendo praticamente constante para $0,2 \leq x \leq 1,0$.

O comportamento do CHM reduzido para as ligas com $Z = \text{Sn}$ é diferente do observado para as outras ligas quaternárias com $Z = \text{Al}$, não sendo compreendido com os dados disponíveis, uma vez que para as ligas ternárias do tipo Co_2YSn , os valores de campos observados estão dentro da sistemática observada.

Os cálculos teóricos para as ligas quaternárias foram realizados utilizando o modelo de Blandin e Campbell[32, 33]. O cálculo da polarização (p_0) em função do número de médio de elétrons de condução (n_0) foi feito até o oitavo vizinho magnético (equação 7.5) para todas as ligas. A figura 7.7 mostra a curva de polarização em função de n_0 com $\eta = 0$ para as ligas da série $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Al}$. As curvas de polarização em função de n_0 para as outras ligas são similares. Em todos os casos os valores de n_0 que satisfazem a condição de polarização negativa estão na faixa de $0,3 \leq x \leq 1,75$. O valor de n_0 foi calculado a partir dos valores de n_0 das ligas ternárias, levando em conta o peso relativo de cada liga ternária de acordo com a seguinte equação:

$$n_0 = (1 - x)n_0(\text{Co}_2\text{Y}^1\text{Z}) + xn_0(\text{Co}_2\text{Y}^2\text{Z}) \quad (7.7)$$

onde $n_0(\text{Co}_2\text{Y}^{1(2)}\text{Z})$ é o valor de n_0 para liga ternária. Os valores de n_0 foram tirados da referência [82]. O resultado dos cálculos para cada liga estão resumidos na tabela 7.6.

Na figura 7.8 está representada a variação do CHM reduzido e a polarização em função da concentração x para as ligas $\text{Co}_2\text{Y}_{1-x}^1\text{Y}_x^2\text{Z}$. A figura mostra que os valores obtidos de n_0 fornecem um valor de polarização que reproduz qualitativamente as tendências observadas experimentalmente da variação do CHM reduzido no sítio do ^{181}Ta para a maioria dos casos. Para o sistema $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ os valores obtidos da polarização não reproduzem a sistemática observada experimentalmente para $0,2 \leq x \leq 0,8$.

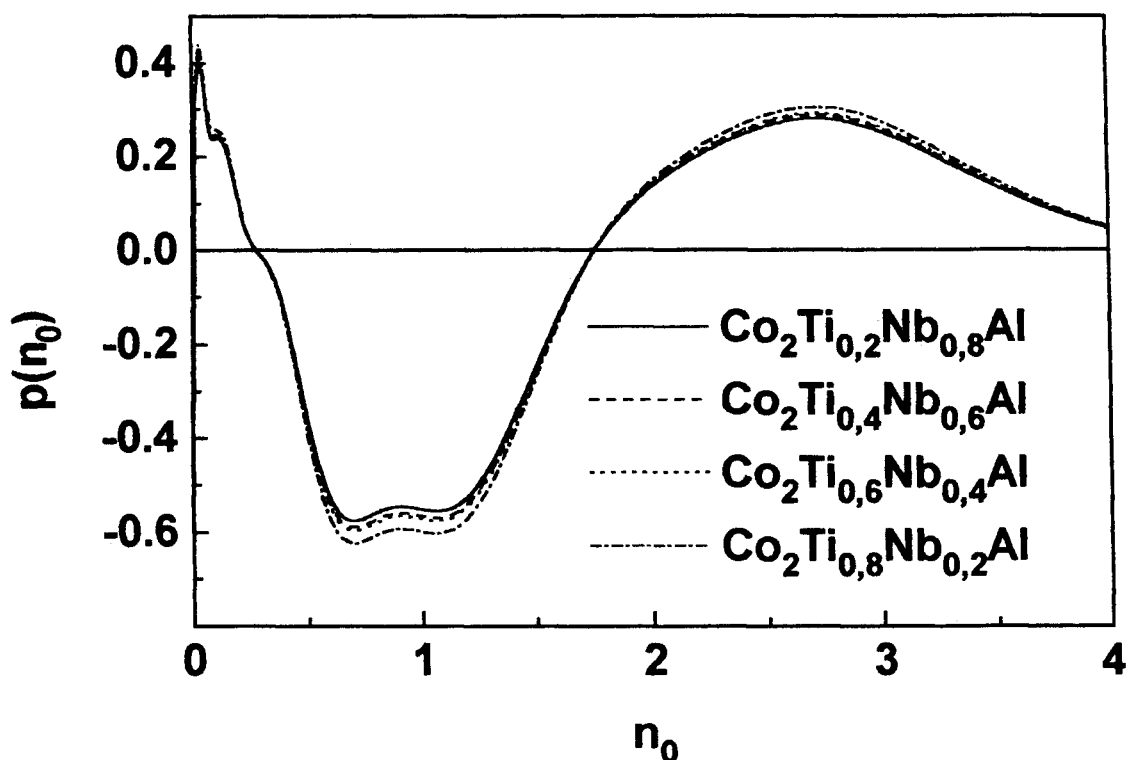


Figura 7.7: Variação de $p_0(r_i)$ em função de n_0 nas ligas $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Al}$.

Tabela 7.6: Valores de n_0 e p_0 para as ligas $\text{Co}_2\text{Y}_{1-x}^1\text{Y}_x^2\text{Z}$.

| Ligas | x = 0 | | x = 0,2 | | x = 0,4 | | x = 0,6 | | x = 0,8 | | x = 1,0 | |
|--|-------|-------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|---------|-----|
| | n_0 | p_0 | n_0 | p_0 | n_0 | p_0 | n_0 | p_0 | n_0 | p_0 | n_0 | p |
| $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Al}$ | 0,50 | -0,38 | 0,71 | -0,62 | 0,92 | -0,56 | 1,13 | -0,56 | 1,34 | -0,42 | 1,55 | -0, |
| $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{Al}$ | 0,50 | -0,38 | 0,72 | -0,61 | 0,94 | -0,60 | 1,15 | -0,59 | 1,37 | -0,42 | 1,59 | -0, |
| $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$ | 0,50 | -0,34 | 0,72 | -0,55 | 0,94 | -0,53 | 1,15 | -0,53 | 1,37 | -0,38 | 1,59 | -0, |
| $\text{Co}_2\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Al}$ | 1,59 | -0,16 | 1,59 | -0,16 | 1,59 | -0,16 | 1,60 | -0,15 | 1,60 | -0,15 | 1,60 | -0, |

Para efeito de comparação, foi feito cálculo do número médio de elétrons de condução usando a equação 7.6. Os resultados que foram obtidos para a polarização são inconsistentes com a tendência de CHM reduzidos observada

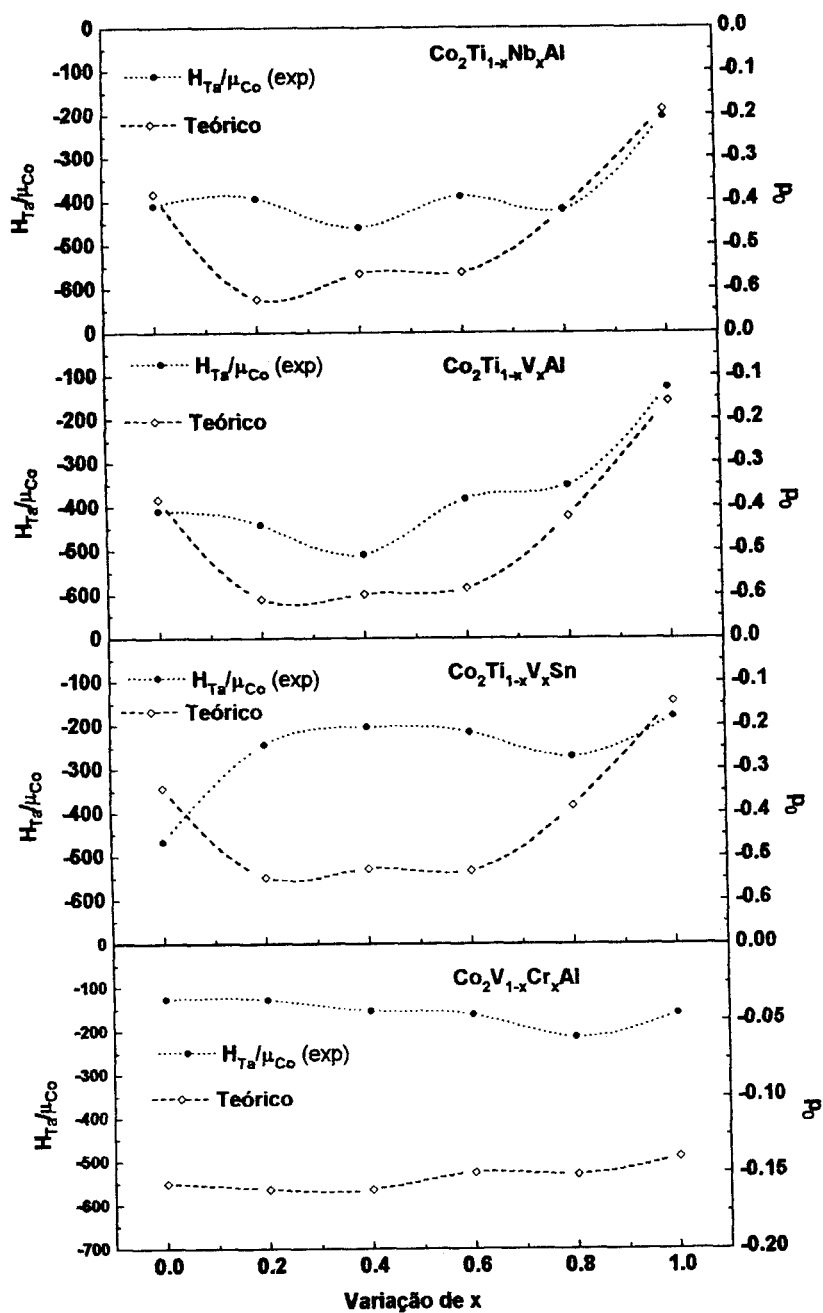


Figura 7.8: Variação do CHM reduzido e da polarização ($p_0(r_i)$) em função de x nas ligas $Co_2Y_{1-x}^1Y_x^2Z$.

experimentalmente, pois em todos os casos foi obtida polarização positiva, o que

contradiz nossos resultados experimentais. Assim, o cálculo de n_0 pela equação 7.6 não é adequado para estas ligas.

O cálculo da polarização feito a partir da equação 7.7 mostrou uma concordância bastante razoável com as tendências gerais de CHM obtidos experimentalmente. Como existe uma forte dependência entre o número de elétrons de condução (n_0) e a polarização (p_0), n_0 deve ser tratado como um parâmetro livre, a ser determinado fenomenologicamente. Diante do quadro apresentado, o modelo de Blandin-Campbell usado para calcular o CHM no sítio do ^{181}Ta nas ligas de Heusler mostrou ser adequado para prever as tendências gerais de campos no sítio de átomos não magnéticos.

Capítulo 8

Conclusões

As ligas de Heusler Co_2YZ constituem excelentes sistemas para o estudo das propriedades magnéticas em compostos metálicos. Esta facilidade é devida ao fato deste sistema apresentar uma grande diversidade de ligas face ao número de combinações de elementos químicos, e também, da possibilidade de combinar elementos químicos de grupos diferentes em proporções até não estequiométricas.

O estudo de CHM em um sítio não magnético possibilita uma melhor compreensão dos vários mecanismos que originam os CHM transferidos às impurezas não magnéticas, o efeito dos elétrons de condução, e a dependência da natureza química dos elementos sobre estes campos para cada família de ligas.

Os resultados apresentados neste trabalho e os resultados que foram compilados de trabalhos anteriores mostram que o CHM reduzido no sítio do ^{181}Ta são todos negativos (onde os sinais foram medidos) e dependem da natureza química do elemento de transição **Y**, sendo praticamente insensíveis à natureza química do elemento **Z**. As medidas de CHM no sítio **Z** com ^{119}Sn têm revelado que o campo magnético transferido é positivo, além de apresentar uma dependência do elemento de transição **Y**. O valor de CHM reduzido tanto no sítio do ^{181}Ta quanto no ^{119}Sn aumenta levemente dentro de um mesmo grupo com o aumento do número quântico principal da camada **d**.

No sítio do ^{181}Ta o CHM para as ligas de Heusler baseadas no Co do tipo Co_2YZ comporta-se da seguinte maneira:

- os CHM reduzidos aumentam em valor absoluto com o aumento da valência do elemento **Y** quando este muda do grupo III-B (Sc) para o grupo IV-B (Ti, Zr, Hf).

- quando o elemento de transição pertence ao grupo V-B (V, Nb, Ta) o CHM diminui drasticamente em valor absoluto.
- para Y do grupo VI-B (Cr), ocorre também uma diminuição no valor absoluto do CHM reduzido, porém a diminuição no valor do campo não é tão drástica.

Os cálculos teóricos feitos pelo modelo de Blandin-Campbell[32, 33] reproduziram a tendência geral da sistemática experimental. Os resultados dos cálculos mostram que entre os grupos III-B e IV-B o número médio de elétrons de condução aumenta um pouco e na mudança do elemento de transição Y para o grupo V-B ou VI-B, mesmo havendo um aumento considerável do número médio de elétrons de condução o valor do campo reduzido diminui, seguindo a tendência observada experimentalmente.

O modelo de Blandin-Campbell usa a extensão RKKY[32], que é um mecanismo baseado na suposição que o acoplamento de spin é essencialmente devido a elétrons d que estão localizados (d_l) no íon magnético com elétrons s pertencentes à banda de condução. Por outro lado, M. B. Stearns[25, 26, 28] sugere que pode ocorrer um acoplamento muito semelhante entre elétrons d itinerantes (d_i) na banda de condução com elétrons localizados (d_l). Esse acoplamento seria estendido além do primeiro vizinho magnético.

Esta hipótese poderia dar uma possível explicação para o aumento do valor absoluto do campo reduzido no ^{181}Ta dentro de um mesmo grupo, quando ocorre uma mudança da camada externa do tipo d . O aumento no campo seria devido ao efeito do tamanho atômico do elemento Y, uma vez que a mudança da camada d , por exemplo $3d$ para $4d$ e para $5d$, levaria a uma maior contribuição na densidade de elétrons de condução para um átomo maior dentro do grupo devido a uma maior delocalização dos elétrons das camadas mais externas.

Uma evidência deste fato surge ao comparar o valor do μ_{Co} listado na tabela 7.2 de uma família de ligas contendo o mesmo Z para diferentes Y do mesmo grupo. O valor do μ_{Co} , dentro do erro experimental diminui com o aumento do número quântico principal da camada d . A diminuição no valor do momento magnético localizado no Co indica que o número médio de elétrons que contribuem para formar o momento magnético é menor e conseqüentemente um maior número de elétrons d contribuem para a banda de condução.

As ligas de Heusler quaternárias ($\text{Co}_2\text{Y}_{1-x}\text{Y}_x^2\text{Z}$) estudadas neste trabalho apresentam características muito interessantes nas suas propriedades. A presença de dois elementos pertencentes a grupos químicos diferentes, mesmo em baixas concentrações, provocam modificações na temperatura de Curie, momento magnético, parâmetro de rede e no valor do campo hiperfino.

Para as ligas $\text{Co}_2\text{Y}_{1-x}\text{Y}_x^2\text{Al}$ o comportamento do campo reduzido é semelhante em todos os sistemas, porém para as ligas com $\text{Z} = \text{Sn}$, o comportamento do campo é contrário ao observado nas outras ligas quaternárias. Para as ligas quaternárias contendo Sn não compreendemos o comportamento do campo reduzido observado, uma vez que, as ligas ternárias contendo Sn encaixam-se dentro da sistemática observada.

O modelo de Blandin-Campbell usado nos cálculos teóricos, reproduziu qualitativamente as tendências de campos observadas experimentalmente a partir do cálculo do número de elétrons de condução feitos pela equação 7.7. O único sistema que os resultados teóricos não mostraram uma boa reprodutibilidade com valores experimentais foi para as ligas $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$. O cálculo do número médio de elétrons de condução, seguindo a proposta de Dunlap não mostrou concordância com os dados experimentais pois para algumas ligas, o valor da polarização obtida a partir do número de elétrons de condução é positiva, o que não concorda com os resultados experimentais. Assim fica claro que esta maneira de calcular o número de elétrons de condução para estas ligas de Heusler no sítio do ^{181}Ta pode não ser adequada.

Os resultados apresentados neste trabalho mostram que o modelo de Blandin-Campbell pode ser aplicado para as ligas de Heusler baseadas no cobalto, porém deve ser feita a ressalva que o valor do número de elétrons de condução para cada sistema de ligas deve ser determinado fenomenologicamente.

Quanto ao comportamento do CHM no sítio Y, diante dos dados disponíveis, em conjunto com os obtidos neste trabalho, verifica-se que o campo transferido à impureza não magnética se comporta como o de impurezas não magnéticas diluídas em matrizes magnéticas tais como: Fe, Co e Ni, e o seu valor apresenta uma forte dependência do elemento Y.

Para ampliar o número de informações relativas ao comportamento de CHM nestes sistemas de ligas seria interessante fazer medidas adicionais de campos no sítio do ^{181}Ta nos sistemas $\text{Co}_2\text{Y}_{1-x}\text{Y}_x^2\text{Sn}$ ($\text{Y} = \text{Sc}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{V}$), para verificar

se os valores de campos se comportam da mesma maneira que o sistema $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$, e também nos sistemas $\text{Co}_2\text{NbAl}_{1-x}\text{Sn}_x$ e $\text{Co}_2\text{CrAl}_{1-x}\text{Ga}_x$ para verificar a influência do elemento Z nestas ligas uma vez que se tentou medir o campo das ligas quando $x = 1$ em trabalhos anteriores[74] e neste trabalho. Uma outra sugestão para trabalhos futuros é fazer as medidas no sítio Z das ligas quaternárias estudadas neste trabalho utilizando como ponta de prova o ^{111}Cd .

Bibliografia

- [1] RAO, G.N. Dilute impurity hyperfine fields in Fe, Co, Ni and Gd. **At. Data Nucl. Data Tables**, **15**:553-76, 1975.
- [2] RAO, G.N. Table of hyperfine fields for impurities in Fe, Co, Ni and Gd. **Hyperfine Interact.**, **7**:141-99, 1979.
- [3] WEISS, P. Hypothesis of the molecular field and ferromagnetic properties. **J. Phys.**, **6**:661-90, 1907.
- [4] HEISENBERG, W. Zur theorie des ferromagnetismus. **Z. Phys.**, **49**:619-36, 1928
- [5] DIRAC, P.A.M. Quantum mechanics of many electrons systems. **Proc. R. Soc. London, ser. A**, **123**:714-33, 1929.
- [6] MÖSSBAUER, R.L. and CLAUSER, M.J. Recoilless absorption of gamma rays studies of nuclear hyperfine interactions in solids In: FREEMAN, A.J. and FRANKEL, R.B., eds. **Hyperfine Interaction**. New York, Academic Press, 1967. Cap. 11, p.497-593.
- [7] HANNA, S.S.; HEBERIE, .J.; PERLOW, G.J.; PRESTON, R.S.; VINCENT, D.H. Direction of the effective magnetic field at the nucleus in ferromagnetic iron. **Phys. Rev. Letts.**, **4**:513-6, 1960.
- [8] BALABANOV, A.E. and DELYAGIN, N.N. Some regularities of the magnetic fields at nuclei of impurity atoms in ferromagnetic substances. **Sov. Phys. JETP**, **27**:752-55, 1968
- [9] HEUSLER, F. Magnetic Mn alloys. **Ber. Dtsch. Phys. Ges.**, **5**:219, 1903.
- [10] BRADLEY, A.J. and RODGERS, J.W. The Crystal Structure of the Heusler Alloys. **Proc. R. Soc. London, Ser. A**, **144**:340-59, 1934.

- [11] DUNLAP, R.A. and STROINK, G. Conduction electron contributions to the Sn hyperfine field in the Heusler alloy $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{Sn}$. **J. Appl. Phys.**, **53**:8210-2, 1982.
- [12] YOSHIMURA, K.; MIYAZAKI, A.; VIJAYARAGHAVAN, R. and NAKAMURA, Y. Hyperfine field of the Co_2YZ Heusler alloy (Y=V,Cr,Mn and Fe; Z=Al and Ga). **J. Magn. Magn. Mat.**, **53**:189-98, 1985.
- [13] KAWAKAMI, M.; NAGAHAMA, M. and SATOHIRA, S. Hyperfine fields at ^{51}V in Heusler alloys $\text{Co}_2\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{Ga}$ (T=Ti,Cr,Mn,Fe) and estimation of magnetic moment of the constituent atoms. **J. Phys. Soc. Japan**, **59**:4466-71, 1990.
- [14] BACON, G.E. **Neutron diffraction**. 3rd edition. London, Clarendon Press, 1975.
- [15] WEBSTER, P.J. Heusler alloys. **Contemp. Phys.**, **10**:559-577, 1969.
- [16] WEBSTER, P.J. Magnetic and chemical order in Heusler alloy containing cobalt and manganese. **J. Phys. Chem. Solids.**, **32**:1221-31, 1971.
- [17] WEBSTER, P.J. and ZIEBECK, K.R.A. Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and titanium. **J. Phys. Chem. Solids**, **34**:1647-54, 1973.
- [18] ZIEBECK, K.R.A. and WEBSTER, P.J. A neutron diffraction and magnetization study of Heusler alloys containing Co and Zr, Hf, V or Nb. **J. Phys. Chem. Solids.**, **35**:1-7, 1974.
- [19] SHIRLEY, D.A. and WESTENBARGER, G.A. Systematics of hyperfine fields in an iron lattice. **Phys. Review** **138**:A170-6, 1965.
- [20] SHIRLEY, D.A.; ROSENBLUM, S.S. and MATTHIAS, E. Hyperfine fields at solutes in ferromagnetics: cadmium and ruthenium in nickel. **Phys. Review** **170**:363-78, 1968.
- [21] DANIEL, E. and FRIEDEL, J. Sur la polarisation de spin des electrons de conductibilite dans les metaux ferromagnetiques. **J. Phys. Chem. Solids**, **24**:1601-1607, 1963.

-
- [22] FRIEDEL, J. On electronic structure of primary solid solutions in metals **Advanc. Phys.**, **3**:446-507, 1954.
- [23] CAROLI, B. and BLANDIN, A. Champs Hyperfins dans les alliages D'Heusler. **J. Phys. Chem. Solids**, **27**:503-508, 1966.
- [24] FRIEDEL, J. Metallic alloys **Nuovo Cim.**, **suppl. 7**: 287-311, 1958.
- [25] STEARNS, M.B. On the origin of ferromagnetic and the hyperfine fields in Fe, Co and Ni. **Phys. Rev. B**, **8**:4383-98, 1973.
- [26] STEARNS, M.B. Hyperfine field and magnetic behavior of Heusler alloys. **J. Appl. Phys.**, **50**:2060-2, 1979.
- [27] NORBERCK, J.M. and STEARNS, M.B. Calculation of the transferred hyperfine field (volume overlap) contribution on nonmagnetic impurities in Fe and the Heusler alloys. **J. Appl. Phys.**, **50**:2063-5, 1979.
- [28] STEARNS, M.B. Origin of magnetic alignment in heusler alloys. **J. Magn. Magn. Mat.**, **15-18**:301-2, 1980.
- [29] JENA, P. and GELDART, D.J.W. Electron distribution around a magnetic impurity in a nonmagnetic host. **Phys. Rev. B**, **7**:439-50, 1973.
- [30] JENA, P. and GELDART, D.J.W. Interpretation of hyperfine fields in concentrated ferromagnetic alloys. **Solid State Commun.**, **15**:139-142, 1974.
- [31] JENA, P. and GELDART, D.J.W. Hyperfine field systematics of nonmagnetic ions in ferromagnetic alloys. **J. Magn. Magn. Mat.**, **8**:99-111 1978
- [32] BLANDIN, A. and CAMPBELL, I.A. Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida spin polarization in a strongly perturbed medium and applications to hyperfine fields. **Phys. Rev. Lett.**, **31**(1):51-4, 1973.
- [33] CAMPBELL, I.A. and BLANDIN, A. Hyperfine fields at non-magnetic sites in metals. **J. Magn. Magn. Mat.**, **1**:1-10, 1975.
- [34] CAMPBELL, C.C.M. Hyperfine field systematics in Heusler alloys. **J. Phys. F: Metal Phys.**, **5**:1931-45, 1975.

- [35] CAMPBELL, C.C.M. and CAMERON, J. A. Negative hyperfine field at Cd impurity sites in the Heusler alloy Pd₂MnSb. **J. Phys. F: Metal Phys.**, **6**:L221-3, 1976.
- [36] TENHOVER, M.; BOOLCHAND, P.; WANG, J. Magnetic hyperfine interactions and compositional short range order in the Heusler alloys Cu₂MnIn_{1-x}Sn_x. **J. Magn. Magn. Mat.**, **20**:158-64, 1980.
- [37] DUNLAP, R.A. and JONES, D.F. Mössbauer-effect study of Sn-impurity-site hyperfine fields in the Heusler alloys Co₂MnZ (Z = Al, Ga, Si, Ge, Sn). **Phys. Rev. B**, **26**:6013-8, 1982.
- [38] YOSIDA, K. Magnetic properties of Cu-Mn alloy. **Phys. Rev.**, **106**:893-7, 1957.
- [39] GÖRLICH, E.A.; KMIEC, R.; LAIKA, K.; MATLAK, T.; RUEBENBAUER, K.; SZYTULA, A.; TOMALA, K. Transferred hyperfine fields at the tin site in the Heusler type alloys Co₂YSn (Y = Ti, Zr, Hf, V). **Phys. Stat. Solidi A**, **30**:765-70, 1975.
- [40] JHA, S; SEYOUM, H.M.; de MARCO, M.; JULIAN, G.M.; SHENOY, G.K.; DUNLAP, R.A. Hyperfine-magnetic-field measurements in the Heusler alloy Ni₂MnGa. **Phys. Rev. B**, **32**:6104-7, 1985.
- [41] BOTHE & BAEYER V. Z. Phys., 95:417, 1935. apud DUNWORTH, J. W. The application of the method of coincidence counting to experiments in nuclear physics. **Rev. Sci. Instrum.**, **11**: 167-80, 1940.
- [42] DUNWORTH, J. W. The application of the method of coincidence counting to experiments in nuclear physics. **Rev. Sci. Instrum.**, **11**: 167-80, 1940.
- [43] HAMILTON, D.R. On directional correlation of successive quanta **Phys. Rev.** **58**:122-31, 1940.
- [44] GOERTZEL, G. Angular Correlation of Gamma-Rays. **Phys. Rev.**, **70**:897-909, 1946.
- [45] BRADY, E.L. and DEUTSCH, M. Angular correlation of successive gamma ray quanta. **Phys. Rev.**, **72**(9):870-1, 1947.

- [46] ALDER, K.; ALBERS-SCHÖNBERG, H.; HEER, E.; NOVEY, T.B. The measurement of nuclear moments of excited states by angular correlation methods I. **Helv. Phys. Acta**, **26**:761-84, 1953.
- [47] ABRAGAM, A. and POUND, R.V. Influence of electric and magnetic fields on angular correlations. **Phys. Rev.**, **92**:943-61, 1953.
- [48] FRAUENFELDER, H. Influence of the atomic shell on nuclear angular correlation. **Phys. Rev.**, **82**:549-50, 1951.
- [49] STEFFEN, R. M. Extranuclear effects on angular correlations of nuclear radiations. **Advanc. Phys.**, **4**: 293-362, 1955.
- [50] AEPPLI, H.; BISHOP, A.S.; FRAUENFELDER, H.; WALTER, M.; ZUNTI, W. Influence of the atomic shell on nuclear angular correlation in ^{111}Cd . **Phys. Rev.** **82**:550, 1951.
- [51] FRAUENFELDER, H. and STEFFEN, R.M. Angular distribution of nuclear radiation: an angular correlation. In: SIEGBAHN, K. ed. **Alpha, Beta and Gamma ray spectroscopy**. Amsterdam, North-Holland, 1965. V.2, p.997-1198.
- [52] STEFFEN, R.M. and FRAUENFELDER, H. The influence of extranuclear fields on angular correlations. In: KARLSSON, E.; MATTHIAS, E.; SIEGBAHN, K. eds. **Perturbed angular correlations**. Amsterdam, North-Holland, 1964. Cap.I, p.3-89.
- [53] MATTHIAS, E. Recent applications of perturbed angular correlations. In: FREEMAN, A.J. and FRANKEL, R.B. eds. **Hyperfine interaction**. New York, Academic Press, 1967 Cap. 13, p.595-625.
- [54] RINNEBERG, H.H. Application of perturbed angular correlations to chemistry and related areas of solid state physics. **Atomic Energy Rev.**, **17**:477-595, 1979.
- [55] FORKER, M. Rare earth hyperfine interactions studied by perturbed angular correlations. **Hyperfine Interact.**, **24-26**:907-40, 1985.

- [56] COLLINS, G.S.; SHROPSHIRE, S.L.; FAN, J. Perturbed $\gamma - \gamma$ angular correlations: a spectroscopy for point defects in metals and alloys. **Hyperfine Interact.** **62**:1-34, 1990.
- [57] WICHERT, T. Feasibilities of nuclear techniques for the study of molecular defects in metals and semiconductors. **Hyperfine Interact.** **45**:143-60, 1989.
- [58] FERENTZ, M.E. and ROSENZWEIG, N. Table of angular correlation coefficients. In: SIEGBAHN, K., ed. **Alpha, Beta and Gamma Ray Spectroscopy**. Amsterdam, North-Holland, 1965. V. 2, p. 1687-90.
- [59] ROSE, H. J. & BRINK, D. M. Angular distribution of correlation of gamma-ray in terms of phase defined reduced matrix elements. **Rev. Mod. Phys.** **39**(2); 306-47, 1967.
- [60] BUSCHOW, K.H.J. and VAN ENGEN, P.G. Magnetic and magneto-optical properties of Heusler alloys based on aluminium and gallium. **J. Magn. Magn. Mat.**, **25**:90-96, 1981.
- [61] WEAST, E.C. **Handbook of Chemistry and Physics**. 51. ed. Cleveland, OH, Chemical Rubber, 1970.
- [62] LEDERER, C.M. and SHIRLEY, U.S., eds. **Table of isotopes**. 7^a ed. New York, Willey, 1978. p.1135.
- [63] MACGOWAN, F.K. Angular correlations of gamma rays in ^{181}Ta . **Phys. Rev.**, **93**:471-7, 1954.
- [64] GRABOWKI, Z.; PETTERSSON, B.G.; GERHOLM, T.R.; THUM, J.E. Penetration matrix elements and nuclear structure effects in ^{181}Ta . **Nucl. Phys.**, **24**:251-68, 1961.
- [65] FIRESTONE, R.B. **Nuclear Data Sheets**, **43**(3):329, 1984.
- [66] CAMERON, J.A.; GARDNER, P.R.; PRESTWICH, W.V.; ZAMORI, Z.; SANTRY, D.C. Hyperfine field at ^{181}Ta nuclei in a nickel lattice. **Can. J. Phys.**, **48**:2725-9, 1970.

- [67] LIVI, R.P.; LIVI, F.P.; RODGERS, J.D.; ZAWISLAK, F.C. Study of the Hyperfine Magnetic field acting on ^{181}Ta in Ni Matrix. **Phys. Rev., B: Condens. Matter**, **8**(7):3098-3102, 1973
- [68] van ENGE, P.G.; BUSCHOW, K.H.J.; ERMAN, M. Magnetic properties and magneto-optical spectroscopy of Heusler alloys based on transition metals and Sn. **J. Magn. Magn. Mat.**, **30**:374-82, 1983.
- [69] MALIK, S.K.; PAULOSE, P.L.; NAGARAJAN, R.; DWIGHT, A.E.; VAISHNAVA, P.P.; KIMBALL, C.W. Magnetic and Sn Mössbauer studies on a new Heusler alloy Co_2ScSn . **Hyperfine Interact.**, **34**:427-30, 1987.
- [70] ATTILI, R.N. **Estudo do campo hiperfino magnético no sítio do ^{181}Ta na ligas de Heusler Co_2ScSn , Co_2ScGa e Co_2HfSn .** São Paulo, 1992, (Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
- [71] da SILVA, R.; SAXENA, R.N.; SCHAF, J.; LIVI, F.P.; ZAWISLAK, F.C. Magnetic hyperfine field on Ta in Co_2HfAl and Co_2HfGa Heusler alloys. **Hyperfine Interact.**, **9**:489-94, 1981.
- [72] de SOUZA, S.D.; SAXENA, R.N.; SHREINER, W.; ZAWISLAK, F.C. Magnetic hyperfine fields in Heusler alloys Co_2YZ ($Y = \text{Ti, Zr}$; $Z = \text{Al, Ga, Sn}$). **Hyperfine Interact.**, **34**:431-4, 1987.
- [73] PENDL JR., W. **Estudo do campo hiperfino magnético no ^{181}Ta nos sítios de Nb e V nas ligas de Heusler Co_2YAl ($Y = \text{Nb, V}$).** São Paulo, 1990, (Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
- [74] CARBONARI, A. W. **Estudo do campo hiperfino magnético no ^{181}Ta no sítio Y das ligas de Heusler Co_2YZ ($Y = \text{Ti, Nb, V}$ e $Z = \text{Si, Ge, Sn e Ga}$)** São Paulo, 1992, (Tese de doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
- [75] ENDO, K.; SHINOGI A. and VINCZE I. Hyperfine field at tin site in Heusler alloys Co_2TiSn , Co_2ZrSn and Co_2HfSn . **J. Phys. Soc. Jpn**, **40**:674, 1976.

- [76] BAGGIO-SAITOVITCH, E.; BUTZ, T.; VASQUEZ, A.; VINCZE, J.; WAGNER, F.E.; ENDO, K. Hyperfine fields in Co-based Heusler alloys. **J. Phys. (Les Ulis), Colloq.**, **37 (12 suppl. c6)**: 417-20, 1976.
- [77] RITCEY, S.P. and DUNLAP, R.A. Tin hyperfine fields in some cobalt-based Heusler alloys. **J. Appl. Phys.**, **55**:2051-2, 1984.
- [78] DUNLAP, R.A. and RITCEY, S.P. Sn hyperfine field trends in the Heusler alloys $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Al},\text{Si})$. **Hyperfine Interact.**, **14**:195-203, 1983.
- [79] DELYAGIN, N. N.; ZONNEMBERG, Y, D.; KEYLOV, V. I.; NESTEROV, V. I. **Hyperfine Interact.**, **11**: 65, 1981.
- [80] CAMPBELL, I.A. Hyperfine fields on impurities in ferromagnetic metals. **J. Phys. C**, **2**:1338-51, 1969
- [81] YEHIA, S.; MITROS, C.; KUMAR, S.; JHA, S.; JULIAN, G.M.; DUNLAP, R.A. Hyperfine magnetic fields at sp-sites in Co_2YZ Heusler alloys. **Hyperfine Interact.**, **34**:415-8, 1987.
- [82] CARBONARI, A. W.; SAXENA, R. N.; PENDL JR., W.; MESTNIK FILHO, J.; ATTILI, R. N.; OLZON-DIONYZIO, M. S.; de SOUZA, S. D. Magnetic hyperfine field in the heusler alloys Co_2YZ ($Y = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}$; $Z = \text{Al}, \text{Ga}$) **J. Magn. Magn. Mat.**, a ser publicado.